

CLIPPEDIMAGE= JP408306646A

PAT-NO: JP408306646A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08306646 A

TITLE: MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE

PUBN-DATE: November 22, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

WATANABE, HIROHITO

HONMA, ICHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NEC CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP07284485

APPL-DATE: October 5, 1995

INT-CL (IPC): H01L021/285;H01L021/285 ;H01L021/205  
;H01L027/04 ;H01L021/822  
;H01L027/10 ;H01L027/108 ;H01L021/8242

ABSTRACT:

PURPOSE: To form an electrode whose particle diameter density and size are controlled by a method wherein an amorphous silicon layer with surface natural oxide film removed is exposed in silane gas after heat treatment in vacuum or an inert gas.

CONSTITUTION: A fixed oxide film 321, a polysilicon gate 323 and an impurity region 322 are selectively formed on a P-type silicon substrate 320. Next, the natural oxide film on the surface of an amorphous electrode layer for storage formed on a thick insulating layer 340 is removed for purification so that the

amorphous silicon layer may be deposited by silane gas irradiation so as to form a storage electrode 350 of an amorphous silicon by continuously annealing in an inert gas. Next, a dielectric film 360 is formed on respective electrodes 350 by heat treatment in nitrogen containing atmosphere. By the heat treatment at this time, the silicon electrodes 350 can be polycrystallized notably. Finally, a cell plate electrode layer 370 can be formed by phosphodoped polycrystallization or amorphous silicon.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-306646

(43) 公開日 平成8年(1996)11月22日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/285	3 0 1		H 0 1 L 21/285	3 0 1 Z C
21/205			21/205	
27/04			27/10	3 7 1
21/822			27/04	C
審査請求 有 請求項の数 7 F D (全 40 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-284485  
 (22) 出願日 平成7年(1995)10月5日  
 (31) 優先権主張番号 特願平7-72276  
 (32) 優先日 平7(1995)3月6日  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

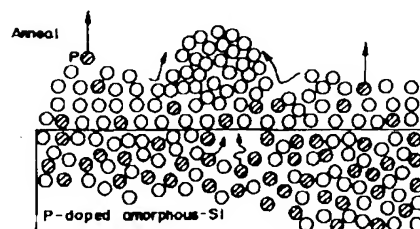
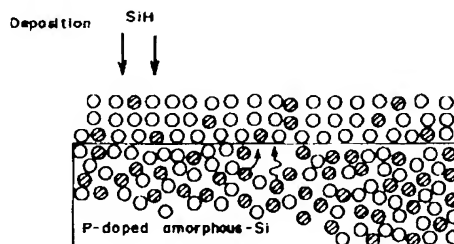
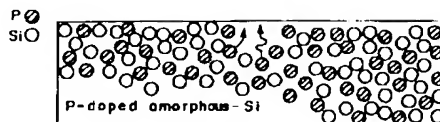
(71) 出願人 000004237  
 日本電気株式会社  
 東京都港区芝五丁目7番1号  
 (72) 発明者 渡辺 啓仁  
 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内  
 (72) 発明者 本間 一郎  
 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内  
 (74) 代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 DRAMやTFTの容量電極に用いるのに好適なシリコン膜の形成方法を提供する。

【解決手段】 シランガスをPドーパあるいは不純物を添加していない非晶質シリコン上に $1 \times 10^{-3}$  [Torr]以下で照射し、非晶質シリコンを選択的に成長し、連続してアニール処理することで、非晶質シリコン上に微結晶を形成し、電極表面に凹凸を形成する。また、非晶質シリコンの選択成長を行うことで、電極表面の微結晶に供給するシリコン原子を増やす。これにより、球状又は半球状のグレインが安定して形成できるため、DRAMの容量電極に用いることが可能となる。一方、水素や酸素雰囲気中でアニール処理することで、グレインの成長を起さずに滑らかな表面を有するシリコン膜が形成でき、TFTの容量電極に用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面の自然酸化膜が除去された非晶質シリコン層を有する基板を真空中又は不活性ガス中において加熱処理する第1のステップと、このステップ後にシランガスに前記基板をさらす第2のステップとを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】 前記シランガスの分圧値が $1 \times 10^{-3}$  Torr以下であることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】 前記非晶質シリコン層にリン又はヒ素が添加されていることを特徴とする請求項1又は2記載の半導体装置の製造方法。

【請求項4】 前記第2のステップ後に水素を含むガス又は酸化性ガスに前記基板をさらしつつ降温させる第3のステップを更に含むことを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項5】 前記第2のステップ後に非酸化性ガス雰囲気中で前記基板を加熱処理する第4のステップを更に含むことを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項6】 前記第4のステップ後に、該第4のステップにおける加熱処理温度より高い温度で前記基板を加熱処理する第5のステップを更に含むことを特徴とする請求項4記載の半導体装置の製造方法。

【請求項7】 前記第4のステップ後に酸素ガス又はアンモニアガスを前記基板に照射する第6のステップと、この後に非酸化性ガス雰囲気中で前記基板を加熱処理する第7のステップとを更に含むことを特徴とする請求項4記載の半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体装置の製造方法に関し、特にDRAM (Dynamic RAM) やSRAM (Static RAM) の電極形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、DRAMの高集積化に伴いセルサイズは縮小し、キャパシタを形成する部分の面積も小さくなっている。そこで、十分な容量を確保するために容量部面積が大きいスタックトキャパシタ等が用いられてきた。

【0003】しかし、DRAMの集積度が64 Mbit や256 Mbit と増加するに従い、セル面積はさらに縮小するために、これらの構造を用いても容量絶縁膜の極薄膜化が要求される。ここで、現在実用レベルにある $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ の薄膜化限界は4 nm程度であるために、この問題を容量膜の薄膜化だけで解決することは難しい。

【0004】これを解決する技術が特開平3-272165号公報に記載されている。同公報には、LPCVD

(Low Pressure Chemical Vapor Deposition) におけるシリコン膜堆積において、膜の結晶状態が非晶質から多結晶に遷移する温度付近で半球状の結晶粒 (以下、グレインと呼ぶ) が得られることが記載されている。

【0005】このグレインを電極に適用することにより電極に凹凸を形成すれば、蓄積電荷量が大幅に向上するため、この方法は非常に有効である。

【0006】しかし、このグレインに起因する凹凸は特定温度範囲でしか成長できない。また、グレインサイズ等の制御が難しいという問題も残った。

【0007】この問題を解決する方法が特開平5-304273号公報に記載されている。同公報には、清浄な表面を有する非晶質シリコン電極表面にジシランガス ( $\text{Si}_2\text{H}_6$  ガス) を照射してまず微結晶核を形成し、この後に非晶質シリコン表面をマイグレーションするシリコン原子を微結晶核に付着させ、キノコ状のグレインを成長する方法が記載されている。

【0008】この方法を用いれば密度の制御された均一なグレインを電極表面に形成できる。したがって、この方法はデバイスに適用するのに非常に有効な方法である。

【0009】ここで、1992年の「Solid State Devices and Materials」の422頁には、「Hemispherical Grained Silicon (以下、「HSG-Si」と呼ぶ) Formation on in situ Phosphorous Doped Amorphous-Si Using the Seeding Method」と題して、グレインのサイズおよび密度の制御されたグレインがリンを添加した非晶質シリコン電極上にも形成できることが記載されている。したがって、この方法を用いれば、非晶質シリコン電極表面への凹凸形成後に、イオン注入等のグレイン変形を引起すような不純物添加処理を施す必要がなくなるという利点がある。

【0010】また、「International Electron Devices Meeting」の259頁には、「A New Cylindrical Capacitor Using Hemispherical Grained Si (HSG-Si) for 256 Mb DRAMs」と題して、シリンダ構造を有する電極にも微結晶に起因する凹凸を形成できることが記載されている。この技術により、256 Mbit のDRAMも実現できるようになった。以上のことから、特開平5-304273号公報に記載されている方法は、非常に有効な方法であることがわかる。

## 【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この方法を用いた場合には、リン濃度が $5 \times 10^{20}$  [atoms/c

$\text{m}^3$ 」を超えた非晶質シリコン上には凹凸が形成できないという欠点がある。この理由は後で詳述するが、膜表面のリンが凹凸形成を阻害するためである。

【0012】また、凹凸の形成は非晶質シリコンからの原子の供給を受けて進行するため、シリンダ電極の側壁等が薄い場合には個々のグレインを十分に成長させることはできないという欠点がある。

【0013】本発明は上述した従来技術の欠点を解決するためになされたものであり、その目的は粒径密度及びサイズを制御しつつ電極を形成することのできる半導体装置の製造方法を提供することである。

【0014】また本発明の他の目的は、シリンダ電極等の薄い側壁を有する電極の場合でも、個々の微結晶を十分に成長させることのできる半導体装置の製造方法を提供することである。

【0015】さらにまた本発明の他の目的は、リン濃度が $5 \times 10^{20} [\text{atoms}/\text{cm}^3]$ を超えた非晶質シリコン電極にもグレインに起因する凹凸を形成することのできる半導体装置の製造方法を提供することである。

【0016】さらにまた以上の目的とは全く異なるが、半導体デバイスでは凹凸のない平坦な表面を有するシリコン膜の形成技術の確立も求められており、この形成方法の提供も目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明による半導体装置の製造方法は、表面の自然酸化膜が除去された非晶質シリコン層を有する基板を真空中又は不活性ガス中において加熱処理する第1のステップと、このステップ後にシランガスに前記基板をさらす第2のステップとを含むことを特徴とする。

【0018】また本発明による他の半導体装置の製造方法は、前記第2のステップ後に水素を含むガス又は酸化性ガスに前記基板をさらしつつ降温させる第3のステップを更に含むことを特徴とする。

【0019】さらにまた本発明による他の半導体装置の製造方法は、前記第2のステップ後に非酸化性ガス雰囲気中で前記基板を加熱処理する第4のステップを更に含むことを特徴とする。

【0020】さらにまた本発明による他の半導体装置の製造方法は、前記第4のステップ後に、その該第4のステップにおける加熱処理温度より高い温度で前記基板を加熱処理する第5のステップを更に含むことを特徴とする。

【0021】さらにまた本発明による他の半導体装置の製造方法は、前記第4のステップ後に酸素ガス又はアンモニアガスを前記基板に照射する第6のステップと、この後に非酸化性ガス雰囲気中で前記基板を加熱処理する第7のステップとを更に含むことを特徴とする。

【0022】

【作用】以下、本発明の原理について説明する。本発明

者はシランガス ( $\text{SiH}_4$  ガス) を非晶質シリコン表面に照射すると、非晶質シリコンの選択成長が起こることを見出した。

【0023】ここで、選択成長とは、シランガスを照射することにより、非晶質シリコンが非晶質シリコン膜上に成長するが、酸化膜上には成長しないことをいう。そして、非晶質シリコン膜上にはシリコンが堆積するが、酸化膜上にはシリコンが成長しない状態が維持しやすいとき、選択性が高いという。逆に、酸化膜上でも非晶質シリコン膜上と同様にシリコンが成長しやすい状態のとき、選択性が低いという。

【0024】この非晶質シリコンを選択成長させた後に、この膜を同温度あるいはこれより高い温度で連続して非酸化性雰囲気中でアニール処理した場合、膜表面のシリコンにターミネイトしていた水素が脱離し、シリコン原子のマイグレーションが始まる。この非晶質シリコン表面をマイグレーションしている原子は非晶質シリコン上に微結晶核を形成する。

【0025】この微結晶核が一旦形成されると、非晶質シリコン膜表面をマイグレーションしているシリコン原子がこの微結晶核に捕獲されるために、サイズが大きくなる。これにより、電極表面に凹凸が形成されるのである。

【0026】一方、非晶質シリコンの選択成長を施した後に、連続して水素あるいは酸化性ガスをチャンバ内に導入し、この雰囲気中に保持している間に降温すると、シリコン原子がマイグレーションしないために非晶質シリコン表面に微結晶が形成されない。したがって、滑らかな表面を有する非晶質シリコン膜を得るためにはこの方法を用いることが望ましい。

【0027】一方、特開平5-304273号公報に記載されているように、ジシランガスを非晶質シリコン上に照射した場合には、膜上に直接微結晶核が形成される。また、酸化膜上にもシリコン膜が形成される。

【0028】ジシランガスをを用いた場合、熱分解で $\text{Si}_2$  や $\text{Si}_3$  等のクラスタが成長チャンバ内に生成されるため、堆積した膜自身がクラスタ同士を結合し、これによりシリコンの高次結合が得られる。したがって、これらの結合された部分が微結晶核として非晶質シリコン膜表面に形成される。このクラスタは酸化膜上にも附着しやすいために、選択性の崩れを引起す原因となる。

【0029】一方、シランガスをを用いた場合には、クラスタの生成はジシランガス等を用いた場合に比べ起こりにくい。この理由は、シランガスに含まれるシリコンの原子数が1つであることから、高次にシリコンが結合しているクラスタを得るのに、ジシランガスに比べてより多くの反応回数を必要とするためであることが容易に推測できる。

【0030】また、同温度ではジシランガスの方が熱分解を起こしやすいことも原因だと考えられる。したがっ

5

て、シランガスによる膜の堆積過程においては、クラスタがほとんど存在しないために、シランガスが分解することで形成された $\text{SiH}_2$ が非晶質シリコン表面の水素と置換して挿入されることにより非晶質シリコン上に非晶質シリコンが堆積される過程が主反応となる。

【0031】クラスタの生成は、前述したように非晶質シリコン膜上に堆積するシリコンの結晶性に影響することを述べたが、選択性にはさらに強く影響を及ぼす。この理由は以下の通りである。

【0032】すなわち、シリコン上への膜堆積過程は、10 表面のシリコンに置換している水素が抜けそこに $\text{SiH}_2$ が入り込む過程を経る。したがって、この過程だけで成膜が進行するのであれば、酸化膜上には $\text{SiH}$ 結合がないためにシリコン膜の堆積が起こらない。しかし、クラスタが雰囲気中に生成した場合、クラスタは酸化膜上にも付着する。この結果、このシリコンが付着した部分を中心にシリコン膜の堆積が起こる。この結果、選択性が崩れてしまう。

【0033】選択性を低下させるクラスタを減らすためには、ガス同士が気相中で衝突する確率を減らすことも20 重要なことである。ジシランガスを用いた場合にも、この効果が見られるが、シランガスの分圧を $1 \times 10^{-3}$  [Torr]以下にすると、著しく選択性が維持される時間が長くなることがわかった。これは、減圧にすることで、前述した理由により、クラスタの生成が大幅に抑制されたためであると考えられる。

【0034】また、詳細は後述するが、リンを添加した非晶質シリコン上に微結晶を形成し、電極表面に凹凸を形成するためには、膜表面でのリン濃度を低減する必要がある。この方法として、リンドーパ非晶質シリコン表面に30 ノンドープ非晶質シリコン膜を堆積することにより、リン濃度を低減させ微結晶を成長させる技術を開発した。

【0035】さらに、非晶質シリコン上に微結晶核をアニールにより形成する際に、核の密度が任意の数になる時間経過したところでウェハ表面に酸素を照射すると、核の密度を保つことができることを見出した。また、酸素照射を施した後は、核の密度は増加しないが、アニールを続けることで核は成長する。したがって、この方法を用いれば、電極表面の凹凸の密度や大きさを制御40 することができる。

【0036】

【発明の実施の形態】次に、本発明について図面を参照して具体的に説明する。

【0037】(第1の実施形態)まず、6インチのシリコン基板上に熱酸化処理を施し、ウェハ全面を100 [nm]の酸化膜で覆った。この酸化膜上にノンドープ非晶質シリコン膜をLPCVD法により50 [nm]の厚さで堆積した。この堆積にはシランガス(20%He希釈)を用い、成長圧力は1 [Torr]、成長温度は50

6

510 [°C]の条件とした。

【0038】次に、この非晶質シリコン上にリソグラフィでレジストパターンを形成した。このレジストパターンをマスクにドライエッチング処理を施し、非晶質シリコンパターンを形成した。この後にアンモニア、過酸化水素水及び純水を混合した溶液で洗浄することによりウェハ表面の汚染を除去し、引き続き $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ 比が1/30の水溶液に30秒間浸して非晶質シリコンパターンの自然酸化膜を除去した。これにより、ウェハ表面にはシリコン膜の領域とシリコン酸化膜の領域とが夫々形成されるのである。なお、 $\text{HF}$ はフッ化水素(Hydrogen Fluoride)である。

【0039】次に、このウェハを530 [°C]に加熱した縦形LPCVD炉に導入した。この装置は、真空ロードロック機構を有しているために、シリコン電極表面が酸化されることなく、反応チャンバまで導入できる。

【0040】また、反応チャンバの到達真空度は $1 \times 10^{-8}$  [Torr]である。このチャンバ内でウェハ温度が安定するまで30分間保持した後に、50 [SCCM (cc/min)]のシランガス(20%He希釈)を異なる圧力で照射した。圧力の制御は、ターボ分子ポンプ手前の自動圧力制御バルブを用いて、1、0.1、0.01、0.001、0.0006 [Torr]で行い成膜した。

【0041】成膜後にはチャンバ内に水素ガスを10 [Torr]の圧力になるような条件で30分間流した。この水素ガス雰囲気中に保持している間に450 [°C]まで降温し、ウェハを取り出した。水素ガスを導入した理由は、水素がシリコン原子の表面マイグレーションを抑制するためである。

【0042】ここで、図2には各圧力でのシリコン電極上への成膜速度が示されている。この図を参照すると、圧力が高くなるにしたがって成膜速度がやや増加していることがわかる。しかし、圧力が3桁変化しても成膜速度は高々2倍程度の違いしかない。

【0043】図3には、550 [°C]において酸化膜上にシリコン膜の堆積が開始される時間が示されている。これより、成長圧力が $1 \times 10^{-3}$  [Torr]以下の真空度で急激に選択性が向上していることがわかる。実際に、 $6 \times 10^{-4}$  [Torr]での成長を60分間行った場合、非晶質シリコン電極上のみシリコン膜が60 [nm]の厚さで選択的に成長する。この膜の結晶性を高速電子線回折(Reflection High Energy Electron Diffraction; 以下、“RHEED”と呼ぶ)を用いて評価した結果が図4に示されている。この図を参照すると、電極上には非晶質シリコンが堆積されていることがわかる。尚、後述するが、RHEED分析した膜はシランガスで膜を堆積した後に、水素ガス中で降温したサンプルである。

【0044】また、比較のためにジシランガス(20% He希釈)を用いて $6 \times 10^{-4}$  [Torr]での成長を行った。この結果、選択性は3分程度で崩れてしまった。また、非晶質シリコン上には多結晶シリコン膜が形成されていた。

【0045】(第2の実施形態)以下には非晶質シリコン形成後のアニールで凹凸を形成しない方法について述べる。具体的には、非晶質シリコンの成長を施した後に、連続して水素又は酸化性ガスをチャンバ内に導入し、この雰囲気中に保持している間に降温することにより、非晶質シリコン表面に微結晶を形成せずに滑らかな表面のシリコン膜を得る方法である。

【0046】水素を照射した場合には、シリコン原子の表面マイグレーションが抑制できるために、このことが実現できるのである。また、酸素を照射した場合には、膜表面が一原子層程度酸化されるために、シリコン膜表面でのシリコン原子の表面マイグレーションが抑制される。この処理を施している間に降温することで滑らかな表面のシリコン膜が形成される。

【0047】以下、水素がこれらの効果を有することを示す。ここでは、まず最初にジシランガスを非晶質シリコン表面に照射し、微結晶核を形成したときの水素の役割について述べ、続いてシランガスを非晶質シリコン表面に照射した後は微結晶核が膜表面に形成されない平坦な膜表面が実現できることを述べる。

【0048】まず、最初にジシランガス照射と真空アニールとによるHSG-Si形成の実験条件について述べる。まず、平坦な膜表面を有するノンドープ非晶質シリコン膜を熱酸化したシリコン基板上に堆積した。ノンドープ非晶質シリコン膜は、シランガスを用いて540 [°C]でLPCVD法により1 [Torr]で形成した。この膜は、露光及び反応性イオンエッチングによりパターンニングした。その後、アンモニア、過酸化水素水及び純水を混合した溶液で洗浄し、電極表面の自然酸化膜を希釈HF水溶液で除去した。

【0049】HSG-Si形成にはUHV-CVD (Ultra High Vacuum Chemical Vapor Deposition) 装置 (ANELVA製: SRE612)を用いた。成長室はターボ分子ポンプで排気され、到達真空度は $8.5 \times 10^{-10}$  [Torr]に達する。成長室内壁は冷却されており、さらに基板自身により加熱機構部と反応室とが分離されている。この構造を有することで、基板以外の部分でのガスの分解反応は起こらない。ウェハの加熱は、カーボンヒータからの熱輻射により実現している。HSG-Si形成のための、ジシランガスの照射及びアニール処理はこの成長室内で連続して行った。

【0050】特に断らない限り、ジシランガスの照射温度とアニール温度は同一である。ジシランガス(100%)の流量制御はマスフローコントローラを用いて行

た。

【0051】また、ジシランガス照射プロセスと比較するために、シリコン分子線照射をflux density:  $3.5 \times 10^{14}$  [atoms/cm<sup>2</sup>·sec]の条件で605 [°C]で30秒間行った後に降温する実験も行った。このシリコン分子線源には電子ビームエバポレータを使用した。

【0052】まず最初に、非晶質シリコン上への核形成にジシランガス照射を用いた場合の核形成機構について検討した結果について述べる。

【0053】図5には、非晶質シリコン上に形成された半球状グレインの密度 (Grain density) 及びグレインの平均サイズ (Average grain diameter) のジシランガス照射時間 (Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> irradiation time) の依存性が示されている。この実験では、590 [°C]に加熱した非晶質シリコンに、2 [SCCM]のジシランガスを照射した後、さらに20秒同温度でアニールした後で基板温度を下げた。

【0054】同図を参照すると、ジシランガスの照射時間が増加するに従い、半球状グレインの密度が直線的に増加している。一方、グレインサイズは照射時間に依存せずほぼ一定であることがわかる。このことから、非晶質シリコン表面での核形成はジシランガス照射により引き起こされること、またジシランガス照射による核形成時にはグレイン成長は起こらないことがわかる。

【0055】次に、ジシランガス照射時間が異なっても、HSG-Siのサイズにあまり大きな違いが見られない原因がジシランガス照射に特有の現象であるかどうかを調べるために、非晶質シリコン上にシリコン分子線を照射し、HSG-Si形成を行った。基板温度605 [°C]でシリコン分子線を30秒間照射した後にすぐに降温した膜の表面の走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope; 以下、“SEM”と呼ぶ) による写真が図6に示されている。同図を参照すると、シリコン分子線照射を605 [°C]で行った場合には、HSG-Siのサイズが不均一であることがわかる。

【0056】この不均一なサイズのグレイン形成の原因は、核形成が起こった時間が異なるために、個々のグレインの成長時間にその影響が表れたためだと考えられる。すなわち、分子線照射開始直後に形成された核と分子線照射終了間際に形成された核との成長時間が大きく異なるためにグレインサイズが不均一になったと考えられる。

【0057】これより、ジシランガス照射を用いた場合、照射時間に依存せずグレインサイズが一定となる原因は、ジシランガス照射特有の現象であることがわかった。そこで、ジシランガス照射だけを行った場合の効果を知る必要がある。

【0058】しかし、実際には、シリコン基板及びヒータ等の熱容量の影響が大きいためにジシランガス照射後にアニールの影響をなくす程度にウェハを急冷することはできない。そこで、600 [°C] でジシランガスを20秒間照射した後に、ジシランガス照射を継続した状態で530 [°C] 及び380 [°C] まで降温し、ジシランガス照射を遮断することによってポストアニールの効果を抑制した。

【0059】この実験では、ジシランガスの照射量も20 [SCCM] 及び0.5 [SCCM] の場合を比較した。

【0060】このジシランガスの照射量及び照射遮断温度を変化させた場合におけるシリコン膜表面状態の観察結果が図7に示されている。

【0061】同図を参照すると、ジシランガス照射を遮断した温度が低ければ低いほど半球状グレインのサイズが小さくなることがわかる。また、ジシランガス流量が多ければ多いほどグレインサイズが小さく、粒密度が高くなることがわかる。特に、20 [SCCM] のジシランガスを流し続け、380 [°C] まで降温したもので

は、数 [nm] の細かい核しか確認できない。  
【0062】このように、ジシランガスを遮断した後のポストアニールがない状態ではほとんどグレイン成長がないことがわかる。要するに、ジシランガス照射中には、グレインの成長は起こっていないことがわかる。ただし、微結晶核の形成は照射中に起こっていることもわかった。

【0063】図8には、ジシランガス照射量13 [SCCM] で580 [°C] に加熱された非晶質シリコン電極上にHSG-Siを形成した時の電極表面状態が示されている。

【0064】同図を参照すると、電極側面も上面と同様にHSG-Siが緻密に形成されていることがわかる。また、酸化膜上には核形成が起こらず、非晶質シリコン電極上のみHSG-Siが形成されることがわかる。

【0065】このHSG-Siの形成条件はジシランガスの反応律速の領域であり、エピタキシャル成長の場合と同様にジシランガスの分解で生成したラジカル（遊離基）が膜表面に吸着している水素と置換する過程が成膜速度を律速する領域である。このために、ボン드가酸素終端されている酸化膜上ではジシランガスの分解で生じたラジカルの吸着が起こらないため、核形成が起こらないと考えられる。また、反応律速条件であるために、形状に依存せず電極上部及び側面で均一なHSG-Siが形成されることが考えられる。

【0066】以下にはジシランガス照射による非晶質シリコン上への核形成機構に関して前述の実験結果をもとに考察する。

【0067】ジシランガスを用いて核形成を行った場合に、均一なサイズの半球状あるいは球状のグレインが形

成されることを述べた。まず、この理由について議論する。

【0068】シリコン分子線を非晶質シリコン上に照射した場合には、グレインの大きさに不均一性が生ずる。清浄な表面を有する非晶質シリコン表面に微結晶核が形成されれば、この核に表面マイグレーションしているシリコンが捕獲され微結晶核の成長が始まる。

【0069】シリコン分子線を用いて核形成した場合には、非晶質シリコン上への微結晶核の形成時間に分布がある。このため、グレインサイズが不均一になる。

【0070】しかし、ジシランガスを用いて非晶質シリコン上に微結晶核形成を行った場合には、核密度は照射時間に依存して増加するが、核の成長は照射時間に依存しない。このことはジシランガス照射中には、核の成長を抑制する要因が働いていることを意味する。

【0071】この要因を明らかにするためにシリコン分子線照射とジシランガス照射とで、どのような違いがあるか膜表面状態に着目して議論する。

【0072】非晶質シリコン上への核形成処理前には、前述したようにLPCVD法で形成した非晶質シリコンの表面自然酸化膜をHF処理により除去した。HF溶液で処理したシリコン膜上のダングリングボンド（未結合手）が水素でターミネイト（終端）されていることは良く知られている。

【0073】この後に、シリコン分子線あるいは、ジシランガス照射処理を真空装置内で施した。シリコン分子線照射を行った場合には、シリコン原子が水素ターミネイトされた表面に直接照射される。

【0074】この時のプロセス温度は600 [°C] 程度であるため、この非晶質シリコン表面に照射されたシリコン原子は水素と置換し、その結果、水素が脱離して膜表面に水素は残留しないと考えられる。またシリコン分子線照射後のシリコン膜の最表面はシリコンのダングリングボンドが多く存在すると考えられる。

【0075】一方、文献「Y. Suda, D. Lubben, T. Mottoka, and J. E. Greene, J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 7, No. 5 (1989)」には、ジシランガスによるシリコンの低温成長では、堆積したシリコン表面に存在する水素の脱離がシリコン膜成長を律速していることが記載されている。このことはジシランガスにより成長したシリコン膜の最表面のボンド（結合手）には、常に水素がターミネイトされていることを示している。また、ジシランガスの分解の際に生じた水素ラジカルが非晶質シリコン表面に存在するシリコンのダングリングボンドをターミネイトする効果も考えられる。

【0076】以上のことから、シリコンの分子線照射とジシランガス分子線照射で最も異なるところは、ジシランガス照射を用いた場合には膜の最表面が水素でターミネイトされていることにあると考えられる。

10

20

30

40

50



【0077】図9には、真空中(High vacuum)及び水素中( $H_2$ )でアニールした時のグレインの成長状態が示されている。

【0078】同図を参照すると、水素ガス中でアニールした非晶質シリコン膜上では、グレイン成長が起こらないことが示されている。一方、窒素ガス中でアニールした場合には、真空中アニールと同様のグレイン成長が確認できた。このことから、水素がグレイン成長を完全に抑制する因子として働いていることが推測できる。

【0079】グレイン成長が進むのは、膜表面をマイグレーションしているシリコン原子が微結晶核に供給されるためであることを前述した。これより、水素が膜表面のシリコンボンドにターミネイトした場合には、シリコン原子の膜表面でのマイグレーションを完全に抑制してしまうと考えられる。

【0080】したがって、微結晶核の成長がジシランガス照射中には起こらない原因も膜表面の水素ターミネイトによると考えられる。実際に、水素を照射した場合にシリコンボンドに水素がターミネイトされることが知られている。

【0081】図7を参照すると、ジシランガスの照射量を増やした方が、グレインサイズが小さくなっていることがわかる。非常に不思議な現象であるが、これも、ジシランガスの供給量を増やしたことで、ジシランガスの非晶質シリコン表面での分解がより多く起こり、膜表面が水素でターミネイトされたシリコンがより多く覆ったために表面拡散するシリコン原子の数が減少し、このような現象が起こったものと考えられる。

【0082】実際にジシランガスの照射量を増やした場合に膜表面を水素原子が覆う率が高くなることが文献「S. M. Gates, S. K. Kulkarni, Appl. Phys. Lett., 60(1), 53(1992)」に記載されている。また前述したように、ジシランガスはシリコン膜表面でのみ分解する。このために、非晶質シリコン上にのみ選択的に核形成を行うことができるのである。

【0083】さらに、シリコン分子線を照射する方法で非晶質シリコン上に微結晶核形成した場合には、電極側壁等への半球状グレイン形成は起こりにくかった。これは、シリコン分子線の指向性の強さと分子線の付着係数が高いことに起因していたと考えられる。

【0084】一方、ジシランガス照射プロセスを用いることにより、電極上面のみばかりでなく側面にも均一な半球状グレインが形成できた。これは、ジシランガスが指向性を保たずにウェハに照射されていることと、ジシランガスのシリコン表面での分解が反応を律速しているためにウェハ表面で反射したガスが側壁にも十分に供給されているためと考えられる。

【0085】以下にはジシランガス照射を施した後のアニール中にグレインの成長が水素の脱離に律速されるこ

とを述べる。

【0086】ジシランガス照射と真空アニールとで非晶質シリコン上に形成したグレインの断面の透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope; 以下、“TEM”と呼ぶ)による写真が図10に示されている。なお、同図(a)は粒径40[nm]のグレインの断面の写真、同図(b)は粒径90[nm]のグレインの断面の写真である。

【0087】同図(a)を参照すると、粒径が40[nm]と小さい場合には、半球状の結晶粒が非晶質シリコン上に乗っている。一方、同図(b)を参照すると、90[nm]のグレインは、ほぼ球状をしている。グレインのサイズは90[nm]程度まで増加していても、非晶質シリコンとの接触部分は50[nm]程度であることがわかる。つまり、グレインサイズによって、粒形状が異なるのである。

【0088】このグレインの周辺の非晶質シリコン膜はグレイン外周に沿って局所的に深く凹んでいる。また、グレインの中心から、グレイン表面に向かい積層欠陥と双晶面とが存在する。この転移面が集まるグレインの中心部は非晶質シリコンの表面と同じところに位置している。これは、このグレインの中心部がアモルファスシリコン表面に形成された核に対応する。

【0089】ここで図11には、文献「A. Saka, H. Ono, K. Ishida, T. Niino, and T. Tatsumi, Jpn. J. Appl. Phys. Lett., Vol. 30, No. 6A, 941(1991)」に記載されている、清浄な表面を有する非晶質シリコンを真空中でアニールした時に形成されるHSG-Siの典型的な成長過程の概略図が示されている。同図には水素がターミネイトされていない非晶質シリコン上のグレインの成長過程が示されている。

【0090】同図を参照すると、非晶質シリコン(amorphous Si)の表面に形成された核(nucleus)に、表面マイグレーションしているシリコン原子(Si atom)が捕獲されることによって、矢印で示されているようにグレインは成長する。つまり、HSG-Siは核を中心に成長するのである。そして、HSG-Siの成長のために消費されたシリコンは、グレインの周辺の非晶質シリコンから供給される。

【0091】再び図10(a)を参照すると、40[nm]くらいの半球状グレインは、グレインの周辺40[nm]程度の部分が僅かに凹んでいるだけである。一方、同図(b)を参照すると、グレインが大きくなるとHSG-Si周辺の非晶質シリコンに深い凹部が形成されている。この非晶質シリコンの凹部から主にシリコンが供給されていることがわかる。

【0092】次に、このノンドーパ非晶質シリコン上のHSG-Si形成において律速となる過程が何に起因するかについて議論する。

13

【0093】前述したように、シリコン原子がグレイン表面を拡散する現象が起こることによって始めて半球状のグレインが形成される。このグレイン成長で考えられる律速の因子は、以下の2つに大別できる。①グレイン表面を拡散しているシリコン原子の捕獲過程、あるいは②グレイン表面に供給されるシリコン原子の拡散過程、または、マイグレーションする原子の生成過程である。

【0094】この律速過程を明確にするために、非晶質シリコン膜上のグレインのサイズがジシランガス照射後の真空中アニール処理時間で変化する様子を調べた。

【0095】この結果が図12に示されている。同図には、ジシランガスを照射し、アニール温度が530 [°C]、550 [°C]、560 [°C]、570 [°C]及び580 [°C]で実験を行った結果が示されている。

【0096】グレインの半径 (r) の増加が時間 (t) に対してリニアになるならば、傾きは1になるはずである。ところが、実際には、グレイン成長の初期には傾きは1/2であり、グレインが50 [nm] を超えるあたりからは傾きが1/3に従うことがわかる。

【0097】このことは、HSG-Siの粒径 (2r) が成長初期 (グレインサイズが小さい) には  $r^2$  が t に比例するように増加することを意味し、アニール時間が長くなる (グレインサイズが大きい) と  $r^3$  が t に比例するように増加することを意味する。

【0098】グレイン表面を拡散しているシリコン原子の捕獲過程がシリコン表面微結晶の成長を律速しているのであれば、グレインに供給される原子量の方がグレイン表面に捕獲される原子量よりも多いと考えられる。し\*

$$d(2\pi r(t)^3 / 3V_0) / dt = 2\pi r(t) a_0 f \dots (1)$$

これより、

$$r^2 = 2a_0 V_0 f t \dots (2)$$

ここで、 $V_0$  はシリコン原子の体積 [nm<sup>3</sup>]、 $a_0$  は非晶質シリコンとHSG-Siとが接触している部分の厚み [nm] (供給されるシリコン原子の流れ込む部分の厚さ: 実際には1原子層)、 $f$  は非晶質シリコンからグレインに単位時間に流れ込む原子の流量 (Flow rate) [atoms · min<sup>-1</sup> · nm<sup>-2</sup>] である。

【0103】ジシランガス照射を用いた場合にも、図12に示されているグレイン成長の初期段階で  $r^2$  が t に比例する領域ではこの現象が起こり、グレインが増加しているものと考えられる。このことは、図10(a)を参照することにより、実際にグレインが半球であることからわかる。

【0104】次に、図12に示されているグレインサイズが時間に対して  $r^3$  に比例して増加していく過程について考える。この時の成長過程の概略図が図14に示されている。

$$d(4\pi r(t)^3 / 3V_0) / dt = 2\pi r^* a_0 f \dots (3)$$

これより、

$$r^3 = 3a_0 V_0 f r^* t / 2 \dots (4)$$

14

\*たがって、この過程ではグレイン表面での原子の捕獲確率がグレイン全面で同じと考えれば、グレイン半径 (r) の成長速度が時間に対してリニアに増加するはずである。

【0099】しかし、rがtに比例していないことから、この過程が律速となっていないことがわかる。また、グレイン表面に供給されるシリコン原子の拡散過程、あるいはマイグレーションする原子の生成過程が律速するのであれば、グレインの体積  $r^3$  が時間に対して比例して増加するはずである。

【0100】文献「A. Sakai, T. Tatsumi, K. Ishida, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 11, No. 6 2950 (1993)」に、HSG-Siの成長はシリコン原子のグレインへの供給過程が律速していることが記載されている。同文献には、HSG-Siの粒径の増加が  $r^2 - a \cdot t$  に従って増加する現象が以下のように記載されている。

【0101】HSG-Siの形成が進む際に、グレインの外周が非晶質シリコンと接触する部分の面積が図13のように広がる。このグレインと非晶質シリコンとが接触している円周長は、表面拡散しているシリコン原子の取込口に対応する。要するに、HSG-Siの成長に必要なマイグレーションしているシリコン原子の取り込み部分の面積が時間に対してリニアに増加するために、捕獲原子量も時間に比例して増加する。この時の成長過程は、次式で提案されている。

【0102】

$$30 \text{ ※ } 【0105】 \text{ この } r^3 \text{ に比例してグレインサイズが増加}$$

している過程は、アニール温度に依存せずグレインサイズがおよそ50 [nm] を超えた領域から確認できる。図10(b)とTEM写真より、ほぼ球状を有したグレインのサイズは90 [nm] 程度まで増加していても、非晶質シリコンとの接触部分  $2r^*$  は50 [nm] 程度であることがわかる。

【0106】これにより、50 [nm] を超えるサイズでのグレインの成長においては、非晶質シリコンとHSG-Siとの接触する部分の径がほとんど変化しないことがわかる。このことは、微結晶に供給されるシリコン原子の取り込み口の大きさが変わらないことを意味する。この領域では、グレイン成長の際に、グレインに供給されるシリコン原子が一定量であると考えられる。したがって、グレインの成長は次式に従って進行すると考えられる。

【0107】

★ここで、 $r^*$  はアモルファスシリコンとグレインの接触

★50 部分の半径に対応する25 [nm] である。

【0108】以上のことからグレインの成長初期は $r^2$ が $f \cdot t$ に比例するように半球状にグレインが成長し、グレインが大きくなると $r^3$ が $f \cdot t$ に比例するようになる。ほぼ球状にグレインが成長するように変化していくことがわかった。

【0109】半球状から球状へのグレインの形状変化は急激に起こるものではない。したがって、グレイン成長の式(2)から式(4)への移行は、グレインサイズが50[nm]以上で徐々に進行するものと考えられる。この過程については後で議論する。

【0110】以上の結果より、グレイン成長を律速しているのは、微結晶上に供給されるシリコン原子数であることがわかった。そこで、この過程をより詳細に調べるために、 $r^2$ が $f \cdot t$ に比例する領域及び $r^3$ が $f \cdot t$ に比例する領域の夫々で $f$ をアレニウスプロットした結果が図9及び図15に示されている。

【0111】これより、真空中でアニール処理した場合、グレインに供給されるシリコン原子の活性化エネルギーは成長初期には1.8[eV]であった。またグレインが大きくなり $r^3$ に従う領域での活性化エネルギーは、2.4[eV]程度になった。これより、ノンドーパ非晶質シリコン上でのグレインの成長の律速要因は、 $r^2$ に従う領域と $r^3$ に従う領域とで異なることがわかる。

【0112】次に、水素雰囲気中でアニール処理した結果が図9に示されている。

【0113】同図を参照すると、水素雰囲気中でアニール処理した時には、グレイン成長の温度依存性がないことがわかる。この実験は以下の手順で行った。

【0114】まず、ジシランガス照射の終了と同時に水素ガスを導入し、10[Torr]の水素雰囲気中において580[°C]で30分間保持した。その後、水素雰囲気中で530[°C]まで降温した後に、水素ガスを遮断しウェハを取り出した。

【0115】また、530[°C]で核形成を行った場合には、同温度で30分間水素雰囲気中でアニールし、ガスを遮断しウェハを取り出した。

【0116】水素雰囲気中でアニール処理した時には、グレインサイズの増加が温度依存性をもっていない。このことは、水素が存在する雰囲気中でアニールした場合に、グレイン成長に寄与する現象の何かが完全に起こらなくなってしまうことを意味する。

【0117】以下、この現象に関して考察する。

【0118】非晶質シリコン上にジシランガス照射による微結晶核形成後、真空中でアニール処理することにより、グレイン成長初期には式(2)に従って半球状のグレインが形成され、グレインが大きくなると式(4)に従って球状のグレインが成長することを前述した。

【0119】ここでは、このようなグレイン形状の変化が起こる過程について議論する。

【0120】図9及び図12より、グレインに供給され

るシリコン原子量 $f$ は、グレインが半球状の領域からグレインが球状に成長する領域に変わると、20倍程度大きくなることがわかる。また、グレインに供給されるシリコン流量 $f$ の活性化エネルギーも成長初期には1.8[eV]であったが、グレインが球状になると2.4[eV]になった。

【0121】以上のことから、半球状のグレイン成長の領域と球状のグレイン成長が起こる領域とは、グレインに供給されるシリコン原子を律速している過程が変わったため、グレインに供給されるシリコン原子の数が増えたことがわかる。

【0122】ところで、図10(a)及び図10(b)に示されている各グレインの形状で最も大きく異なるところは、グレイン周囲の非晶質シリコンの凹み方である。前述したように、グレインの成長が半球状の40[nm]のグレインでは、図10(a)より明らかなように、グレイン周囲が3[nm]程度凹んでいるだけである。したがって、半球状グレインが成長する領域では、シリコン原子のグレインへの供給は、主に非晶質シリコンの最表面付近からなされていることがわかる。実際、図10(a)を参照すると、グレイン中のシリコン原子は350000個程度である。これは、グレイン周囲の僅かに凹んでいる部分のシリコンの原子数とほぼ一致している。

【0123】一方、グレインが球状に成長する領域では図10(b)を参照すると、球状のグレインへのシリコン原子の供給は、主にグレイン近傍の非晶質シリコンが局部的に凹んでいる部分からなされている。これは、グレインが非晶質シリコン表面位置より飛出した部分の体積が、非晶質シリコンの凹んでいる部分の体積とほぼ一致することからわかる。要するに、シリコン原子は非晶質シリコン表面の影響を受けにくい部分から供給されていると考えられる。

【0124】グレイン成長初期のシリコン原子のグレインへの供給の律速過程について議論する。この状態では、グレインへのシリコン原子の供給速度 $f$ は活性化エネルギー1.8[eV]で非晶質シリコン表面付近から供給されることを前述した。また、ジシランガス照射中には非晶質シリコン表面には水素がターミネイトされているため、シリコン原子のマイグレーションが起こらないことも前述した。したがって、膜表面のシリコン原子がマイグレーションするためには、水素の膜表面からの脱離が生じなくてはならないと考えられる。

【0125】ここで、文献「C. M. Greenlie, M. Liehr, Appl. Phys. Lett., 64(5), (1994)」には、水素がシリコン表面から脱離する活性化エネルギーは1.9[eV]程度であることが記載されている。この値は、本発明者の実験結果で得られている成長初期の活性化エネルギーとよく一致するものであった。このことから、HSG-Si成長初

期には、非晶質シリコン表面からの水素の脱離によりマイグレーションするシリコンを生成する過程がグレイン成長を律速していると考えられる。

【0126】しかし、最表面のシリコン原子だけでは、40[nm]程度のグレインを形成することはできない。実際には、ターミネイトされている水素が抜けることで最表面のシリコン原子がマイグレーションするために、新たに最表面になった部分のシリコンからマイグレーションするシリコンが生成されるという過程が存在するものと考えられる。

【0127】実際に、図10(a)を参照すると、半球状グレインの周辺が10原子層程度消費されていることがわかる。要するに、表面の水素が局所的に抜けた部分が生ずると、最表面下部数層のシリコン原子もマイグレーションできるようになるものと考えられる。この過程においてもマイグレーションするシリコンの生成過程が表面からの水素の抜けた面積に比例するため、活性化エネルギーは水素脱離のエネルギーが見えると思われる。

【0128】一方、グレイン形状が球状になるということは、図14に示されているように膜内部の水素ターミネイトされていないシリコン原子がグレインに供給される過程が顕在化することを意味する。要するに、非晶質シリコン凹部からグレインに供給されるシリコン原子量が増加するはずである。したがって、半球から球状にグレイン形状が変化する時にグレインに供給されるシリコン量の違いを知ることは重要である。

【0129】これは、 $f$  値を比較することでわかる。膜表面からシリコン原子を $\uparrow$ に供給している場合の $f$  値に比べて、膜中の凹部からシリコン原子がグレインに供給されるようになると $f$  値は20倍以上大きくなることが図9及び図15よりわかる。要するに、非晶質シリコン凹部の最表面のシリコン原子からの方が、マイグレーションして結晶核に供給される原子量が増えることがわかる。この理由は膜内部のシリコンは水素ターミネイトされていないためであると考えられる。

【0130】つまり、この過程では微結晶核周辺のシリコン膜表面部分での水素の脱離がグレイン成長の駆動力(Driving force; ドライビングフォース)となる。水素が脱離し表面のシリコン原子が抜けると、この部分の水素ターミネイトされていないシリコン原子のマイグレーションが容易に起こるようになり、この部分のシリコンが優先的にグレイン形成のために消費される。

【0131】したがって、活性化エネルギーの変化は、グレインに供給されるシリコン原子のほとんどが非晶質シリコン凹部から供給されることに起因している。

【0132】前述したように球状のグレイン成長においては、グレインに供給されるシリコン原子の流量 $f$ の活性化エネルギーは2.4[eV]となる。したがって、最表面の水素の脱離過程の影響を受けなくなっていること

がわかる。

【0133】以下、この律速が何によってもたらされているかを議論する。

【0134】この供給過程を律速すると考えられる具体的な現象には、非晶質シリコン上で表面拡散するシリコン原子の生成過程、非晶質シリコン上を表面拡散する過程、非晶質シリコンから結晶核へ原子が拡散する過程の3つが考えられる。

【0135】最初に非晶質シリコン上をマイグレーションするシリコン原子の生成過程が律速している場合について議論する。図10(b)よりグレイン成長に消費されるシリコン原子は主にグレイン周辺の凹部の表面から供給されていることを前述した。このマイグレーションしているシリコンを生成する凹部の面積は、グレイン成長に伴って増加している。

【0136】したがって、マイグレーションしているシリコンの生成が律速であるならば、グレインに供給されるシリコン原子はグレイン周辺の凹部の面積増加に伴って増えるはずである。しかしながら、グレインに供給されるシリコン流量 $f$ はマイグレーションするシリコン原子の生成部の面積に依存せず一定である。このことから、球状グレインの形成においては、マイグレーションするシリコンの生成過程がグレイン成長の律速過程となっていないことがわかる。

【0137】したがって、グレイン成長を律速しているのは、非晶質シリコンから微結晶上へのシリコン原子の移動過程あるいはマイグレーションしているシリコンが非晶質シリコン上を拡散する過程にあると考えられる。

【0138】以上の結果をまとめると、ジシランガスは非晶質シリコンの結晶化温度以下で分解し、非晶質シリコン表面にのみ選択的に微結晶核を形成することがわかった。この現象は第1の実施形態で述べたシランガス照射による非晶質シリコンの選択成長と大きく異なる点である。

【0139】また、非晶質シリコン表面に水素が吸着した場合、シリコン原子の表面マイグレーションが抑制されることで核成長が進行しないことがわかった。

【0140】一方で、ジシランガス照射を施した後に真空アニール処理を行った場合、水素の脱離に律速されてグレインが成長することがわかった。このことは、水素がシリコン原子の表面マイグレーションを抑制していることを裏付ける。

【0141】本実施形態ではシランガスを用いた例については詳細に述べなかったが、このガスを用いた場合には第1の実施形態で述べたように非晶質シリコン上に非晶質シリコンが形成される。この膜に及ぼす水素の効果は、上述した効果と全く同様である。

【0142】したがって、水素ガス照射中に降温した場合には、非晶質シリコン膜表面に微結晶は形成されず、滑らかな表面を有するシリコン膜が形成できる。実際に

この膜を用いて、TFT (Thin Film Transistor) を試作したところ通常の多結晶シリコン膜を用いた場合に比べ、オン電流が10倍程度に増加した。一方、水素処理を施さなかった場合には、第3の実施形態で述べるように膜表面に微結晶核が形成される。

【0143】この膜をTFTに適用したところ、多結晶シリコン膜を用いた場合に比べ、オン電流が20分の1程度に低下した。この理由は、膜表面の凹凸によりキャリアのモビリティが変化したためと考えられる。

【0144】また、本実施形態ではジシランガスを用いてコールドウォールタイプの装置で実験した結果について述べた。この装置を用いた場合、選択性の崩れは、5分程度まで起こらなかった。これは、チャンバに原子が衝突しても熱分解されにくいためである。しかし、第1の実施形態で述べたように、ホットウォールの装置を用いた場合選択性は3分ほどしか維持できない。また、一方でシランガスを用いた場合には、ホットウォール装置（反応室の壁がウェハと同温度程度に加熱されている装置）でもコールドウォール装置（反応室の壁がウェハの温度より低い温度に保持されている装置）でも選択性が60分以上維持できることを確認した。

【0145】また、水素の代わりに酸素を用いても同様の効果があることを確認した。酸素の低圧での酸化では、非晶質シリコン膜表面を酸化し、これにより、表面マイグレーションする原子が抑制されるためであると考えられる。

【0146】しかし、酸化の度が弱い場合には、これと異なる効果も起こる。これについては、後述の第5の実施形態で説明する。

【0147】酸化の場合でも、水素での表面バッシベーションを用いる場合にも、ラジカルにしたガスを用いることでこの効果はさらに顕著となるのでラジカル化することが望ましい。

【0148】また、ジシランガスを用いた場合には、非晶質シリコン上への核形成がガス照射時に起こり、グレイン成長は照射終了後に始まる。このために、均一なグレインが形成される。一方、シランガスを照射した場合には、ガス照射後のアニール中に微結晶核の形成が始まる。

【0149】したがって、均一なサイズのグレイン形成という点ではジシランガス照射法に比べて劣る。ただし、この方法をさらに改善することでグレイン密度やサイズの制御は実現できる。この方法も後述の第5の実施形態で説明する。

【0150】（第3の実施形態）以下、シランガスを非晶質シリコン膜表面に照射し、非晶質シリコンを選択成長させた後に、非酸化性雰囲気中で加熱した結果について述べる。

【0151】6インチのシリコン基板上に熱酸化処理を

施し、ウェハ全面を100 [nm] の酸化膜で覆った。この酸化膜上にリンガラスを200 [nm] 堆積し、さらにCVD酸化膜を形成した。この酸化膜にコンタクトホールを形成し、リンドーパ非晶質シリコン膜でシリンド電極を形成した。アンモニア、過酸化水素水及び純水を混合した溶液による洗浄で電極表面の汚染を除去し、引き続きシリンド電極上の自然酸化膜をHF/H<sub>2</sub>O比が1/30の水溶液に30秒間浸して除去した。これによりウェハ表面にはシリコン膜とシリコン酸化膜の領域が形成される。

【0152】次に、第2の実施形態で述べたUHV-CVD装置（ANELVA製：SRE612）を用いて、シラン照射及びアニール処理を施した。

【0153】この処理を施した電極の形状が図16に示されている。同図にはアニール時間に対するHSG-Siを除いた電極の厚さ (Electrode thickness) とHSG-Siの直径 (diameter) の値とが示されている。

【0154】同図を参照すると、真空中アニール処理を行うことで、電極表面に形成されるグレインが増加していることがわかる。

【0155】このグレイン増加に伴って、シリンド電極が薄くなっていることもわかる。この理由は、電極表面に形成されたグレインの成長は電極からシリコンが供給されることで成り立っているからである。

【0156】したがって、シリンド電極が非常に薄い場合、グレインに供給できる原子数が減るために面積増加に有効なグレインが形成できないという問題が残る。この問題は以下に述べる非晶質シリコンの選択成長技術を用いることで容易に解決できる。

【0157】この実施形態に用いた装置は、縦形LPCVD炉である。この装置は、真空ロードロック機構を有しているために、シリコン電極表面が酸化されることなく、反応チャンバまで導入できる。また、反応チャンバの到達真空度は $1 \times 10^{-8}$  [Torr] である。このチャンバ内でウェハ温度が安定するまで30分間保持した後に、50 [SCCM] のシラン (20% He 希釈) ガスを流し0.006 [Torr] で成膜した。

【0158】図17 (a) に成膜処理前のシリンド電極の形状が示されている。同図を参照すると、電極の厚さが20 [nm] 以下であることがわかる。したがって、この電極に微結晶核形成処理を施した場合には、10 [nm] 程度の小さなグレインしか形成できない。また、この処理を施した電極は薄いために機械的なストレスに対して弱い。

【0159】図17 (b) には、縦形LPCVD装置を用いて560 [°C] で45分間の成膜を行った後にチャンバ内に水素ガスを10 [Torr] の圧力になるような条件で30分間流し、この水素ガス雰囲気中に保持している間に450 [°C] まで降温した電極の形状が示され

ている。同図を参照すると、電極が厚くなっていることがわかる。この電極に堆積された膜は非晶質シリコンであった。

【0160】図17(c)には、縦形LPCVD装置を用いて560[°C]で45分間の成膜を行った後に真空中アニールを40分間行った後の電極の形状が示されている。同図を参照すると、シリンダ電極が厚くなったために、大きなグレインが電極表面に形成できたことがわかる。この電極を用いて蓄積電荷量を調べた結果、通常のシリンダ電極の2.2倍であった。

【0161】なお、この方法はシランガスをを用いた場合には実現できるがジシランガスをを用いた場合には実現できない。この理由は、第2の実施形態で述べたように、ジシランガスを非晶質シリコン電極に施した場合には多結晶膜が堆積するためである。

【0162】(第4の実施形態)以下、リン(以下、“P”と呼ぶ)ドーパ非晶質シリコン膜表面に微結晶核を形成する方法について述べる。

【0163】この実施形態でも従来の方法の限界と今回の方法の利点を述べる。まず、最初にPドーパ非晶質シリコン上への微結晶核形成過程についてジシランガス照射と連続アニールの結果をもとに述べる。

【0164】最初に実験方法について述べる。

【0165】平坦な膜表面を有するPドーパ非晶質シリコン膜を熱酸化したシリコン基板上に堆積した。Pドーパ非晶質シリコンは、510[°C]でシランガスとPH<sub>3</sub>ガスをを用いてLPCVD法で形成した。このPドーパ非晶質シリコン膜として、P濃度が $1 \times 10^{20}$  [atoms/cm<sup>3</sup>]の膜と $5 \times 10^{20}$  [atoms/cm<sup>3</sup>]の膜を用いた。この非晶質シリコン膜は、露光及び反応性イオンエッチングによりパターニングした。

【0166】この後、アンモニア、過酸化水素水及び純水を混合した溶液で洗浄し、電極表面の自然酸化膜を希釈HF水溶液で除去した。HSG-Si形成にはUHV-CVD装置(ANELVA製:SRE612)を用いた。

【0167】HSG-Siの粒径の評価には、SEM(日立製作所製:S900)を用いた。またグレインの微細な構造評価にはTEM(日立製作所製:H-9000UHR)観察を用いた。

【0168】このときの加速電圧は300[kV]とした。また、Pドーパ非晶質シリコン上に形成したHSG-Siグレイン及び非晶質シリコン中のP濃度分析をEDX法(KEVEX DELTA plus定量トータルシステム及びエネルギー分散型X線分析計(Energy Dispersive X-ray))を用いて行った。この時の電子線加速電圧を100[kV]、電子線径1[nm]、試料吸収電流 $10^{-11}$ [A]とした。

【0169】Pドーパ非晶質シリコン表面からの水素、Siliconhydride及びPの熱脱離に関して

は、TDS(Thermal Desorption Spectroscopy;昇温脱離分析)法を用いて分析した。昇温速度75[°C/min.]で200[°C]から800[°C]までの範囲の分析を行った。表面の自然酸化膜をHF溶液で除去したPドーパ非晶質シリコン膜を用いて分析した。

【0170】以下、微結晶の成長過程について述べる。

【0171】ノンドーパ非晶質シリコン上にジシラン分子線照射とアニール処理で形成した微結晶はグレインサイズが小さい領域では半球状を有するが、グレインサイズが大きくなると球状を有することを第2の実施形態で述べた。そこで最初に、Pドーパ非晶質シリコン上の微結晶の成長過程について検討した結果について述べる。

【0172】図18に $1 \times 10^{20}$  [atoms/cm<sup>3</sup>]のP濃度を有するPドーパ非晶質シリコン上に形成したグレインサイズ80[nm]の微結晶の断面TEM像が示されている。これより、Pドーパ非晶質シリコン上に形成した微結晶は半球状を有していることがわかる。

【0173】また、このグレイン周辺の非晶質シリコン膜は凹んでいることがわかる。この形状は、既に述べたノンドーパ非晶質シリコン膜上に形成した半球状グレインと非常に似ている。

【0174】実際に図18を参照すると、積層欠陥と双晶面とが基本的に非晶質シリコン表面とほぼ同じ位置のグレイン中心から、グレイン表面に向かい存在していることがわかる。また、前述したようにグレイン周辺の非晶質シリコン膜が凹んでいることがわかる。

【0175】これより、Pドーパ非晶質シリコン上での微結晶の成長過程は以下のように推測できる。

【0176】まず、ジシラン照射によりPドーパ非晶質シリコン膜表面に微結晶核が形成される。この核に表面をマイグレートしているシリコン原子あるいはP原子が捕獲される過程を経る。この過程によりグレインが成長し、グレイン周辺の非晶質シリコンが叫むのである。

【0177】半球状のグレイン形状になるのはノンドーパ非晶質シリコンの場合と同様にグレイン上をも非晶質部から供給された原子が十分にマイグレーションするためであると考えられる。グレイン中の欠陥が集中する部分は、ジシランの照射により形成した核に対応する。この核を中心に成長するために、双晶面や積層欠陥がこの核より表面に向かい形成される。

【0178】したがって、Pドーパ非晶質シリコン膜においても、非晶質膜表面のグレインは、膜表面をマイグレートしている原子が微結晶核に捕獲され成長と思われる。また図18に示されているグレイン形状より、グレイン周辺の凹みの部分とHSG-Siの体積がほぼ同じであることがわかる。

【0179】Pドーパ非晶質シリコン中のP含有量は $1 \times 10^{20}$  [atoms/cm<sup>3</sup>]であるため、Pドーパ

## 2.3

非晶質シリコン中のP原子はシリコンの0.2 [atom%] 程度である。このことから、少なくともシリコン原子はPドーパ非晶質シリコン表面をマイグレートすることによりHSG-Siを形成すると考えられる。

【0180】一方、P濃度が $5 \times 10^{20}$  [atoms/cm<sup>3</sup>] の膜では、ジシラン照射後に微結晶核の形成は確認できたが、アニール処理を施しても微結晶核成長は起こらなかった。

【0181】以下、短時間のジシラン照射処理とアニールにより、非晶質シリコン表面に半球状グレインの形成が確認できたP濃度 $1 \times 10^{20}$  [atoms/cm<sup>3</sup>] の膜上でのグレイン形成過程について説明する。

【0182】前述したように、このような非晶質シリコン上のグレイン成長の律速因子としては、グレイン表面を拡散しているシリコン原子の捕獲過程（反応律速）、あるいはグレイン表面に供給される原子の拡散過程（供給律速）、又はマイグレーションする原子の生成過程（供給律速）が考えられる。このPドーパ非晶質シリコン上へのHSG-Si形成における律速過程を明確にするために、Pドーパ非晶質シリコン膜上の半球状グレインのサイズ（2r）がジシラン照射後の真空中アニール処理時間で変化する様子を調べた。この結果が図19に示されている。

【0183】この時のジシラン照射及びアニール温度は、530 [°C]、550 [°C]、560 [°C]、570 [°C]、580 [°C]として実験を行った。これより、傾きがグレインのサイズに依存せず、ほぼ1/2であることから、グレインの成長においては、 $r^2$  が時間tに比例することがわかる。

【0184】ここで、非晶質シリコン上の微結晶が反応律速及び供給律速の状態では成長する過程が図20に示されている。

【0185】同図にはエピタキシャル成長における、供給律速及び反応律速の状態での成長過程も比較のために示されている。なお、図において、破線部分は微小時間 $\Delta t$ 後の表面形状、 $\Delta V$ は微小時間 $\Delta t$ 後の体積増加、 $F_s$ は単位面積あたりの供給原子数、 $N_s$ は結晶表面の成長サイト密度、 $f_s$ は非晶質シリコン表面の平均マイグレーション長、 $S_{HSG}$ はHSGの表面積である。

【0186】同図を参照すると、それぞれの成長モードで粒径の時間依存性が異なることがわかる。成長表面の反応（結晶化）で律速される場合には成長速度（粒径の増加率）は一定になる。供給律速では、形状の変化の仕方によって時間依存性が異なり、粒径の1乗～3乗が時間tに比例するという依存性を示す。

【0187】非晶質シリコン上の半球状あるいは球状の微結晶表面を拡散しているシリコン原子の捕獲過程（反\*

## 2.4

\* 応律速）がシリコン表面微結晶の成長を律速しているのであれば、グレイン半径（r）の成長速度が時間に対してリニアに増加するはずである。したがって、Pドーパ非晶質シリコン上でのグレイン成長でも、この過程が律速となっていないことがわかる。

【0188】非晶質シリコン上の微結晶が供給律速の領域で成長した場合には、グレイン形状により成長過程が異なる。半球状を有する場合、グレインの成長においては、 $r^2$  が時間tに比例する。

【0189】半球状グレインのサイズが大きくなると、グレインに供給されたシリコン原子がグレイン中心部に到達する前にグレインに捕獲されてしまうために台地形状（Plateau）のグレインが形成される。この場合には、グレインサイズが時間に比例して増加する。

【0190】表面が水素でターミネイトされた場合には、第2の実施形態で詳細に説明したように、球状にグレインが成長する。この球状のグレインの成長の場合、 $r^3$  が時間tに比例して増加する。

【0191】以上のことから、Pドーパ非晶質シリコン上の微結晶においては、供給律速領域で半球状グレインが成長することを意味していることがわかる。

【0192】ノンドーパ非晶質シリコン上に、ジシラン照射によって微結晶核を形成した場合には、グレインの成長初期段階でこの成長過程が観察できた。この場合の律速要因は、マイグレートするシリコンの生成過程にあることが知られている。

【0193】また、文献「A. Sakai, T. Tatum, K. Ishida, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 11, No. 6 2950 (1993)」には、シリコン原子の拡散過程が律速している場合にも、グレインの成長において、 $r^2$  が時間tに比例する現象が起こることが記載されている。

【0194】どちらの場合もグレインの成長は、以下に示す現象により引き起こされる。

【0195】すなわち、HSG-Siの形成が進む際に、グレインの外周と非晶質シリコンとが接触する部分の面積が広がる。このグレインと非晶質シリコンとの接触している円周長は、表面拡散しているシリコン原子の取込口に対応する。

【0196】要するに、図21に示されているように、HSG-Siの成長に必要なマイグレーションしているシリコン原子の取り込み部分の面積が時間に対してリニアに増加するために、捕獲原子量も時間に比例して増加する。この時の成長過程は、次式に従うことを前述した。

【0197】

$$d(2\pi r(t)^3 / 3V_0) / dt = 2\pi r(t) a_0 f \dots (1)$$

これより、

$$r^2 = 2a_0 V_0 f t \dots (2)$$

\* ここで、 $V_0$  はシリコン原子の体積 [nm<sup>3</sup>]、 $f$  は非

晶質シリコンからグレインに単位時間流れ込む原子の流



量 (Flow rate)  $[\text{atoms} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}]$  である。

【0198】以上の結果より、P濃度  $1 \times 10^{20} [\text{atoms}/\text{cm}^3]$  のPドーパ非晶質シリコン上でのグレインの成長においては  $r^2$  が時間  $t$  に比例し、グレイン成長の律速は微結晶上に供給されるシリコン原子あるいはP原子の供給レート  $f$  であることがわかる。

【0199】そこで、この過程をより詳細に調べるために、 $f$  のアレニウスプロットを作成した。これが図22に示されている。

【0200】アニール処理によるPドーパ非晶質シリコン上のグレイン成長の活性化エネルギーは  $2.8 [\text{eV}]$  程度であった。この活性化エネルギーはノンドーパ非晶質シリコン上での微結晶成長の活性化エネルギー ( $2.4 [\text{eV}]$ ) に比べて大きくくなっていることがわかる。また、Pドーパ非晶質シリコン上での微結晶成長過程がノンドーパ非晶質シリコン上と大きく異なる点として、グレインサイズに依存せずに半球状のグレインが得られる点も挙げられる。

【0201】前述したように、非晶質シリコンとして  $1 \times 10^{20} [\text{atoms}/\text{cm}^3]$  のP濃度を有する膜上では、少なくともシリコン原子は膜表面をマイグレーションして微結晶核に捕獲される現象が起こることがわかった。ただし、非晶質シリコンにPが入ることで、微結晶成長の活性化エネルギーは、 $2.8 [\text{eV}]$  程度と大きくなくなった。

【0202】そこで、微結晶核成長時にP原子がシリコン原子と同様にマイグレーションするのか、あるいは全く異なる挙動をするのかを調べるために、グレイン内及び非晶質シリコン中の組成をEDXを用いて分析した。

【0203】図23に  $1 \times 10^{20} [\text{atoms}/\text{cm}^3]$  のPドーパ非晶質シリコン上に形成したグレイン及びその周辺のP濃度 (concentration) が示されている。同図を参照すると、Pドーパ非晶質シリコンの表面より突出したグレイン中には、Pがほとんど入っていないことがわかる。

【0204】このことから、P原子の表面マイグレーション速度がシリコンに比べて非常に遅いか、あるいは、Pが非晶質シリコン膜表面を拡散しグレインに供給される過程を経ないということがわかる。また、グレイン周辺のPドーパ非晶質シリコン膜最表面では、P濃度が極端に低くなっていることがわかる。

【0205】このことは、非常に不思議な現象である。P原子の表面拡散速度が非常に遅いのであれば、グレイン周辺の非晶質シリコン最表面のP濃度が高くなるはずである。また、表面マイグレーションしない場合にも、グレイン中に取り込まれないPが非晶質シリコン表面に析出すると考えられる。

【0206】HSG-Siの成長に際して表面近傍のP原子濃度が低くなる理由として、Pが非晶質シリコン中

に拡散する過程、あるいは、膜表面のP原子が脱離する過程が考えられる。膜表面のP原子が膜内部に拡散するのであれば、膜内部のP濃度の変化として、確認できるはずである。

【0207】しかし、EDXの結果よりグレイン近傍のPドーパ非晶質シリコン中のP濃度は最表面付近で急激に低減していることがわかる。しかも、グレイン周辺のPドーパ非晶質シリコンが凹んだ部分の表面でもP濃度が低くなっている。これより、膜表面のPが膜中に拡散しているとは考えにくい。

【0208】Pドーパ非晶質シリコン膜表面から、P原子の離脱があるかどうかを、昇温脱離法 (TDS) を用いて調べた。この測定においては、表面の自然酸化膜をHF溶液で除去したP濃度が  $1 \times 10^{20} [\text{atoms}/\text{cm}^3]$  及び  $5 \times 10^{20} [\text{atoms}/\text{cm}^3]$  のPドーパ非晶質シリコン膜を用いた。

【0209】図24(a)及び(b)に、P、水素 ( $\text{H}_2$ ) 及びシリコンハイドライド (silicon hydride) に関して測定した結果が示されている。同図には、温度とガス脱離量との関係が示されている。同図を参照すると、HF溶液で自然酸化膜を除去した表面を有するPドーパ非晶質シリコン膜からの水素脱離は  $470 [^\circ\text{C}]$ 、 $520 [^\circ\text{C}]$  で見られる。

【0210】 $470 [^\circ\text{C}]$  及び  $520 [^\circ\text{C}]$  で見られるピークは、表面を水素ターミネイトしたシリコン基板からの水素脱離で見られる  $\beta 1$  及び  $\beta 2$  のピークに対応する。この  $\beta 1$  及び  $\beta 2$  のピークは、シリコン膜表面の dihydride phase 及び monohydride phase からの水素脱離の過程をそれぞれ意味している。このことは、文献「Y. J. Chabel, G. S. Higashi, K. Raghavachari, V. A. Burrows, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 7, No. 3, 2104頁 (1989)」及び文献「C. Michael, Greenlief, Stephen M. Gates, and Philip A. Holbert, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 7, No. 3, 1845頁 (1989)」に記載されている。

【0211】以上のことから、このピークはHF溶液処理で膜表面のシリコンボンドにターミネイトされている水素の脱離に対応していると考えられる。

【0212】次に、Pの脱離過程は2つの温度領域で確認できる。すなわち、 $500 [^\circ\text{C}]$  から  $600 [^\circ\text{C}]$  の範囲で表れるピークと、 $700 [^\circ\text{C}]$  以上で表れるピークである。

【0213】 $500 [^\circ\text{C}]$  から  $600 [^\circ\text{C}]$  で見られるPの脱離は、Pの原子としての脱離であることがわかる。この脱離は、P濃度が  $1 \times 10^{20} [\text{atoms}/\text{cm}^3]$  の試料において確認できた。一方、 $700 [^\circ\text{C}]$  以上で見られる脱離は、P原子及び  $\text{P}_2$  分子の両方の形



で観測できる。

【0214】この脱離強度は、 $5 \times 10^{20}$  [atoms/cm<sup>3</sup>] のP含有量の膜からの方が強かった。この700 [°C] 以上での脱離はP<sub>2</sub> 分子の脱離だと考えられる。P原子は質量分析計内での分解及び分子のダブルチャージにより観測されたと考えられる。

【0215】Pドーパ非晶質シリコン表面 (P:  $1 \times 10^{20}$  [atoms/cm<sup>3</sup>]) にHSG-Siの形成直後は、グレイン中にP原子が取り込まれ難いことを前述した。しかし、グレイン中にPが拡散しないのであれば、キャパシタの蓄積電極中に空乏層が形成されてしまうために実際のデバイスに使用することはできない。

【0216】ここで、キャパシタを形成し、特性評価を行った結果について説明する。図25には、キャパシタの蓄積電容量とゲート電極との関係が示されている。同図を参照すると、蓄積電極中に空乏層が広がらない程度に十分に不純物が添加されていることがわかる。

【0217】実際に蓄積電極形成後のグレイン中のP濃度をEDX分析により調べた結果、 $5 \times 10^{19}$  [atoms/cm<sup>3</sup>] のPがグレインに取り込まれていることがわかった。このことより、キャパシタ形成プロセスを経ることにより、Pドーパ非晶質シリコン内部からグレイン中にPが拡散していることがわかる。キャパシタ形成プロセス温度はPドーパ非晶質シリコン上へのグレイン形成温度 (約550 [°C]) に比べて800 [°C] 程度と高い。この熱処理を経ることでPがグレイン中に拡散したと考えられる。

【0218】ただし、この熱処理を加える時に、電極の表面凹凸の状態を変えることなく、PをHSG-Si中に拡散するには特殊な条件が必要となる。例えば、HSG-Si形成直後には膜表面には何もターミネーションされていない。このような状態の電極を直接800 [°C] 程度まで加熱した場合、HSG-Siを構成するシリコンが再び表面マイグレーションしてしまう。これにより、表面の凹凸が潰れてしまう。

【0219】したがって、加熱しても、電極表面のシリコン原子が動かないようにすることが重要である。この方法として、HSG-Si形成直後にアンモニア (NH<sub>3</sub>) 雰囲気中に暴露し、この雰囲気中で加熱処理することが非常に有効であることを見出した。前述したようにHSG-Si形成直後には、膜表面は清浄である。このような表面にHSG形成を行った温度でアンモニアガスを流した場合、即座に表面のシリコンに窒素がターミネーションすることを見出した。この窒素は、水素等と異なり、加熱しても脱離せずにシリコン膜表面に安定して残留する。この結果、HSG-Siを形成した電極の表面状態を変えることなく、グレイン中に不純物を拡散できる。

【0220】尚、このアンモニアガスへの暴露はHSG形成を行うチャンバ内で行ってもよいし、別のチャンバ

に移送して行ってもよい。同一チャンバ内で行う場合は、HSG形成温度で暴露した後、他のガス雰囲気中で加熱してもよい。また、アンモニアに暴露したまま加熱処理してもよい。さらに、HSG形成温度でアンモニアに暴露し、この後に別の装置内でアニールを行ってもよい。

【0221】HSG形成後に別な装置に移送してからアンモニアにさらす場合には、HSG形成温度以下の温度でアンモニアを流し、この後に昇温することが重要である。この理由は、窒化する前にHSG形成温度より高い温度に加熱してしまうとHSG-Siの形状が変化してしまうためである。一旦、HSG形成温度付近で、窒化してしまえば、この後の昇温時の雰囲気は特に限定しない。また、この窒化膜は非常に薄いために、この処理後に除去しなくてもキャパシタ特性に悪影響を及ぼさない。したがって、容量絶縁膜の種類に依存せず、残しておくことが可能である。ただし、除去してもよい。

【0222】以下、上述した現象が引き起こされる理由を考察する。

【0223】非晶質シリコン膜中に  $1 \times 10^{20}$  [atoms/cm<sup>3</sup>] 程度のP原子を添加しても、シリコン原子は表面拡散するため半球状のグレインが形成されることを前述した。しかし、グレイン成長の活性化エネルギーが増加することも明らかになった。また、Pドーパ非晶質シリコン中のP濃度が  $5 \times 10^{20}$  [atoms/cm<sup>3</sup>] 以上ではジシラン照射により微結晶核は形成されるが、アニール処理を施しても微結晶核の成長はほとんど起こらないことを前述した。

【0224】そこで、まず最初にPドーパ非晶質シリコン上に形成される半球状グレインの成長過程について議論する。

【0225】非晶質シリコン膜中に  $1 \times 10^{20}$  [atoms/cm<sup>3</sup>] 程度のP原子を添加しても半球状のグレインが成長することを前述した。このようにグレインが、 $r_i$  が  $t$  に比例して成長する場合の律速因子として、グレイン表面に供給される原子の拡散過程、または、マイグレーションする原子の生成過程が考えられる。どちらが律速要因として働いているのかを知るためには、P原子の挙動を明確にする必要がある。

【0226】図23を参照すると、HSG-Siグレイン中にPが拡散していないことがわかる。これより、P原子の表面マイグレーション速度が非常に遅いか、あるいはP原子が非晶質シリコン膜表面を拡散してグレインに供給されるという過程を経ないことがわかる。

【0227】どちらの過程が起こっても、グレイン周囲の非晶質シリコン最表面のPの濃度が高くなるはずである。しかし、前述したように、Pドーパ非晶質シリコンの最表面でPの濃度が低下していることから、膜表面のP原子は膜内に拡散するか、あるいは膜の最表面から気相中に脱離するかのどちらかの現象が起こっているはず

である。

【0228】EDXの結果からPドーパ非晶質シリコン膜表面近傍のPの濃度は、膜表面に向かって低くなっていることがわかる。一方、TDS分析の結果(図24)より、Pの濃度が $1 \times 10^{20}$  [atoms/cm<sup>3</sup>]を有するPドーパ非晶質シリコンでは、最表面のP原子が500 [°C]以上で気相中に脱離する過程が起こることがわかる。この現象が起こっているのであれば、Pドーパ非晶質シリコン膜表面でのPの濃度の低下が理解できる。

【0229】EDXの結果から、グレイン及びグレイン周辺の非晶質シリコン表面を構成しているほとんどの原子はシリコンであることがわかる。これより、HSG-Siの形成に際して、P原子はシリコン原子と同じように非晶質シリコン表面をマイグレートし、グレインに取り込まれるのではなく、表面から脱離することがわかる。

【0230】一方、500 [°C]付近でPの脱離が起こっていないPの濃度が $5 \times 10^{20}$  [atoms/cm<sup>3</sup>]を有するPドーパ非晶質シリコン上では、非晶質シリコン表面の微結晶核がアニール処理を施しても成長しない。TDS分析の結果から、この膜では500 [°C]から600 [°C]の間でP原子の脱離は、ほとんど起こらないことがわかる。これより、P原子が膜表面から脱離しない限り、シリコン原子がPドーパ非晶質シリコン膜表面を拡散できないと考えられる。

【0231】次に、Pドーパ非晶質シリコンからのPの脱離について考える。

【0232】EDXの結果、 $1 \times 10^{20}$  [atoms/cm<sup>3</sup>]のPの濃度を有するPドーパ非晶質シリコン膜表面にHSG-Siの形成処理を施した場合、表面から10 [nm]程度の深さから膜表面に向かって、Pの濃度が徐々に低下していることがわかる。このことは、非晶質シリコン中をP原子が500 [°C]程度で拡散しており、このP原子が表面に到達した場合に脱離することを意味していると考えられる。

【0233】一方、TDS分析より、Pの脱離が550 [°C]程度にピークを持っていることがわかる。このことから、Pの脱離は、一見、最表面のPのみが脱離していると考えられる。

【0234】ここで、TDS分析は、一定の昇温レートでPドーパ非晶質シリコン膜を加熱した時に、膜中から脱離するガスを分析する方法である。

【0235】Pドーパ非晶質シリコンを加熱した場合、600 [°C]付近で結晶化する。Pドーパ非晶質シリコンの電気抵抗は高い。しかし、結晶化することで抵抗値が大幅に低減する。この理由はPドーパ非晶質シリコン中では、Pはシリコンと十分なネットワークを構成していないが、結晶化することでシリコン原子と結合し、電氣的に活性化するためである。

【0236】これより、TDSで測定したP原子の脱離がピークを持つ意味を次のように考える。

【0237】Pドーパ非晶質シリコン膜中ではPとシリコンとの結合が弱い。また、ほとんどのシリコン及びPのダングリングボンドは水素でターミネートされている。このため、500 [°C]程度でもP原子がシリコン膜中を拡散する。この拡散の際に、表面に到達したP原子は膜表面から脱離する。この過程により、Pの原子としての脱離が生ずる。しかし、分析に伴いPドーパ非晶質シリコンの温度が上がり、Pドーパ非晶質シリコン膜が結晶化すると、Pとシリコンとの結合が強くなり、Pの拡散係数が小さくなると考えられる。このために、Pの脱離が抑制され、脱離温度にピークが存在したものと考えられる。Pの濃度が $1 \times 10^{20}$  [atoms/cm<sup>3</sup>]を有するPドーパ非晶質シリコン上でのHSG-Siの形成はこの過程が主に起こっていると考えられる。

【0238】次にPの濃度が $5 \times 10^{20}$  [atoms/cm<sup>3</sup>]を有するPドーパ非晶質シリコン上からの、Pの脱離について考える。

【0239】文献「Y. Kamiura, Y. Mizokawa, M. Iida, Y. Isobe, and K. Kawamoto, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32 Part. 1 No. 11A, 4863頁(1993)」には、高濃度にPを添加した自然酸化膜のないシリコンを加熱した場合、500 [°C]程度から表面にPがパイルアップすることが記載されている。この表面にパイルアップしたPは主に700 [°C]以上でP<sub>2</sub>分子として脱離する。

【0240】P<sub>2</sub>分子としての脱離過程に関しては、文献「R. M. Wallace, P. A. Taylor, W. J. Choyke, and J. T. Yates, J. Appl. Phys. Vol. 68 No. 7, 3669頁(1990)」に記載されているように、シリコン表面のシリコン-P結合しているボンドのP同士が結合して脱離するというものである。

【0241】以上のことから、Pが高濃度に添加された非晶質シリコン膜からのPの脱離過程を以下のように考える。

【0242】HSG-Siの形成温度である500 [°C]程度までPドーパ非晶質シリコンを加熱すると、Pが膜中を拡散し、表面にP原子が析出する。この析出したPは原子として膜表面から脱離する。しかし、表面から脱離するPの量よりも、膜中から表面にPが拡散する速度が速いために、Pが表面にパイルアップ(析出)する。

【0243】この状態では、P同士が相互作用を及ぼすために、P原子単独では脱離できなくなる。このため、700 [°C]以上でP<sub>2</sub>分子として脱離する強度が強くなるものとする。要するに、 $1 \times 10^{20}$  [atoms/cm<sup>3</sup>]のPの濃度を有する膜との違いは、Pの表面

への析出速度の違いだと考える。実際、高濃度にPを添加したシリコン基板及び多結晶シリコンから500 [°C]程度でわずかなP原子の脱離が存在することが、文献「Y. Kamiura, Y. Mizokawa, M. Iida, Y. Isobe, and K. Kawamoto, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32 Part. 1 No. 11A, 4863頁(1993)」に記載されている。

【0244】本測定では、 $5 \times 10^{20}$  [atoms/cm<sup>3</sup>]を有するPドーパ非晶質シリコンの表面自然酸化膜を除去した時には、P原子の脱離は確認できなかった。しかし、実際には脱離は存在するが装置の検出限界以下であったものと考えられる。

【0245】以上のことから、 $5 \times 10^{20}$  [atoms/cm<sup>3</sup>]を有するPドーパ非晶質シリコン膜上にHSG-Siが形成されなかった原因は、P<sub>2</sub>分子の脱離温度がHSG-Siの形成温度より高いために、HSG-Siの形成プロセスの温度範囲では非晶質シリコン表面にPが析出した状態になっていたためと考える。これより、Pの500 [°C]程度でのP原子としての脱離がHSG-Siの形成過程の律速になっていることがわかる。このことは、PがHSG-Siの形成温度領域で膜表面から脱離する過程がHSG-Si成長に必要なシリコン原子のマイグレーションの律速過程になることを意味する。

【0246】Pドーパ非晶質シリコン膜上では、グレインサイズに依存せず半球状のグレインが形成される。一方、ノンドーパ非晶質シリコン上のグレインは、成長初期には膜表面にターミネイトされている水素の脱離エネルギー(1.8 [eV])に律速され半球状のグレインが成長した。

【0247】しかし、非晶質シリコン表面にターミネイトされている水素の脱離が進んでくると、グレイン周辺のシリコン膜の凹部(水素ターミネイトの影響を受けない部分)から主にシリコン原子が供給され球状のグレインが成長した。ところが、Pドーパ非晶質シリコン上でのグレイン成長実験の温度範囲では、グレインサイズに依存せず水素脱離の律速している状態は確認できなかった。このことは、以下のように説明できる。

【0248】TDS分析の結果より、シリコン膜表面にターミネイトされている水素の脱離がPの脱離に比べて低温で起こっていることがわかる。特に、脱離量の多いSi-Hからの水素脱離は、Pの脱離が起こる温度より僅かに低い温度で起こっていることがわかる。このことから、Pドーパ非晶質シリコン上での微結晶成長に水素脱離の効果が影響を及ぼさない理由は、水素の脱離が、Pの脱離よりも低温で起こっているためであると考えられる。

【0249】次に、Pドーパ非晶質シリコン上のグレインがサイズに依存せず半球状を有する理由について考

る。

【0250】図26にPドーパ非晶質シリコン上のHSG-Siの形成過程の概略図が示されている。

【0251】Pドーパ非晶質シリコン膜上のグレインに供給されるシリコン原子の流量fは、Pの脱離(desorption)に律速されることを前述した。Pドーパ非晶質シリコン膜は、シランガスとPH<sub>3</sub>ガスを用いてLPCVD法により形成している。したがって、HSG-Siの形成前には膜内部のPの濃度の分布は一樣である。このことは、HSG-Siの形成の律速要因であるPが膜中に一樣に分布していることを意味する。

【0252】ノンドーパ非晶質シリコン上では、膜表面にのみ水素がターミネイトされているため、膜表面でのみマイグレーションするシリコン原子を生成する過程が水素脱離の影響を受けた。しかし、Pが膜中に均一に分布しているのでは、最表面からPが脱離して最表面のマイグレーションできるシリコン原子を生成しても、新しく最表面になった所では、またPが存在するためシリコン原子のマイグレーションは起こらない。

【0253】したがって、グレインサイズに依存せずこの過程がグレイン成長を律速すると考えられる。要するに、ノンドーパ非晶質シリコンの場合と異なり、前述したように律速過程が膜内部まで均一に存在するために、Pの脱離に律速されない部分のシリコンがグレインに供給される過程が顕在化することもないために、半球状のグレインがサイズに依存せず成長する。

【0254】以上のことから、Pドーパ非晶質シリコン上での微結晶成長過程を以下のように推測する。

【0255】HSG-Siの形成温度である500 [°C]から580 [°C]の範囲の温度では、Pドーパ非晶質シリコン膜は非晶質状態を保っている。この状態では、P原子が非晶質シリコン膜中を拡散する。表面に到達したP原子は、表面から脱離する。このために、Pドーパ非晶質シリコン膜表面付近のPの濃度は低下する。

【0256】Pの濃度が低下することで、シリコン原子が膜表面をマイグレーションできるようになり、微結晶核に供給される。これにより、グレインは成長するのである。

【0257】グレイン成長に伴い膜表面のシリコン原子が消費されても、温度が一定であるために、Pの拡散及び脱離過程が平衡状態にあるためにHSG-Si成長は継続する。以上のことから、Pドーパ非晶質シリコン上の微結晶成長の活性化エネルギーは、Pドーパ非晶質シリコン中のPの拡散と脱離エネルギーの和であると考えられる。Pドーパ非晶質シリコン中のPの濃度が表面付近で薄くなっている層の厚さから、Pのマイグレーション長は10 [nm]程度であると考えられる。

【0258】 $1 \times 10^{20}$  [atomic/cm<sup>3</sup>]のPドーパ非晶質シリコン膜表面上のPは表面マイグレーションしてグレインに供給されるのではなく、非晶質シリ

コン表面から脱離することを前述した。それでは、グレイン中のPはどのような過程を経てグレインに供給されてきたかを考える。

【0259】図23に示されているEDXの結果から、HSG-Siの形成直後にはグレインの成長が起り始めた部分の近い位置にPが取り込まれていることがわかる。しかし、グレインの外周部にはPが取り込まれていない。

【0260】これより、グレインに供給されたPはグレイン下部から供給されてきていることがわかる。また、容量絶縁膜形成プロセスで800℃程度の熱処理が入ることで、グレイン中に高濃度のPが取り込まれる。この過程は、P原子の熱拡散により起こっていると考えられる。

【0261】非晶質シリコン上へのジシランガス分子線照射とその後のアニール処理でPドーパ非晶質シリコン膜上へのHSG-Siの形成を検討した結果、以下のことがわかった。

【0262】シリコン原子はPドーパ非晶質シリコン表面をマイグレーションしてグレインに供給される。このシリコン原子のマイグレーションには、膜の最表面からP原子が脱離する過程が律速となる。

【0263】したがって、ノンドーパ非晶質シリコン上にHSG-Siを形成(2.3[eV])する場合の活性化エネルギーに比べPドーパ非晶質シリコン上に微結晶核を形成する活性化エネルギー2.9[eV]は大きく異なる。よって、Pの濃度が高い膜ではプロセス温度でPが表面から脱離しないために微結晶が成長しない。したがって、膜表面のPの濃度を低減することが重要である。

【0264】以上、Pドーパ非晶質シリコン上への微結晶核形成過程について述べた。これより、ジシランガス照射と連続アニール処理を用いた場合、非晶質シリコン中のPの濃度が高いときには微結晶が成長できないことが明らかとなった。

【0265】以下、シランガス照射と連続アニール処理を用いることでこの問題が解決できることを述べる。

【0266】まず、この方法を用いて行った実験の条件を以下に述べる。平坦な膜表面を有するPドーパ非晶質シリコン膜を熱酸化したシリコン基板上に堆積した。Pドーパ非晶質シリコンは、510℃でジシランガスとPH<sub>3</sub>ガスをを用いてLPCVD法で形成した。

【0267】このPドーパ非晶質シリコン膜として、Pの濃度が $3 \times 10^{20}$  [atoms/cm<sup>3</sup>]、及び $5 \times 10^{20}$  [atoms/cm<sup>3</sup>]の膜を用いた。この非晶質シリコン膜は、露光及び反応性イオンエッチングによりパターニングした。その後、アンモニア、過酸化水素水及び純水を混合した溶液で洗浄し、電極表面の自然酸化膜を希釈H<sub>2</sub>F水溶液で除去した。

【0268】上述したPドーパ非晶質シリコンが形成さ

れたウェハを560℃に加熱した縦形LPCVD炉に導入した。この装置は、真空ロードロック機構を有しているために、シリコン電極表面が酸化されることなく、反応チャンバまで導入できる。

【0269】また、反応チャンバの到達真空度は $1 \times 10^{-8}$  [Torr]である。このチャンバ内でウェハの温度が安定するまで30分間保持した後に、流量50 [SCCM]のシランガス(20%He希釈)をチャンバに導入し、0.006 [Torr]で成膜した。

【0270】この処理により、Pドーパ非晶質シリコン上に非晶質シリコン膜が選択的に形成される。この選択的に成長した膜はシランガス(20%He希釈)だけで成膜しているために、本来は不純物を含まない筈である。しかしながら、実際に成長した膜の中には、Pが観測された。

【0271】図1を参照してこの理由を説明する。

【0272】高濃度にPを添加した試料にノンドーパ非晶質シリコンを成膜した場合、Pの濃度勾配が生ずる。したがって、非晶質シリコン成長中にPがノンドーパ非晶質シリコン膜の中に拡散する。この温度でPは膜内を拡散することが、前述したEDXの結果よりわかる。

【0273】しかし、拡散長が20 [nm]以下程度と短いために、HSG-Siが形成される膜表面付近でのPの濃度を低減できる。この結果、前述したPの濃度の低い $1 \times 10^{20}$  [atoms/cm<sup>3</sup>]の膜と同じように、Pが膜表面から微結晶成長温度で脱離するようになるため、電極表面への凹凸形成が実現できる。

【0274】実際に $3 \times 10^{20}$  [atoms/cm<sup>3</sup>]、及び $5 \times 10^{20}$  [atoms/cm<sup>3</sup>]の膜に、シランガス照射を異なる時間施した後に、連続して40分間の窒素中アニール処理を行ったときの容量増加率が図27に示されている。

【0275】同図を参照すると、Pの濃度が高いPドーパ非晶質シリコン膜表面にも微結晶の成長が可能となったために、表面積が増加したことがわかる。ただし、Pの濃度が高い膜上に凹凸を形成するためには、シランガスの照射時間を長くする必要がある。

【0276】これは、前述したように非晶質シリコンを成長し、膜表面のPの濃度を低下させるのに厚い膜を成長する必要があるためである。また、Pが濃いためにシランガスの付着係数が低くなっていることも一因と考えられる。

【0277】前述したようにシランガスの照射では、Pドーパ非晶質シリコン上に微結晶核を直接堆積することはできない。しかし、ノンドーパ非晶質シリコン膜をPドーパシリコン上に成長することで、膜表面のPの濃度が下がり、これによりPが膜表面から脱離する。

【0278】この結果、熱的なエネルギーによりシリコン原子が表面をマイグレーションし、微結晶核が膜表面に形成されるようになる。この結晶核に、マイグレーション

10

20

30

40

50

ンしているシリコン原子が捕獲され、微結晶が成長するのである。

【0279】したがって、シランガス照射を用いるプロセスでは非晶質シリコン膜表面のPの濃度が高い場合にも、最表面のPの濃度を下げることが可能となるために表面への微結晶形成が可能となる。これにより、表面凹凸が形成でき、表面積を増加することが可能となる。

【0280】また、シランガス照射プロセスを長時間施した場合には、容量増加率が低くなっていることがわかる。この理由は、次の第5の実施形態に示されているように、グレインサイズが小さくなるためである。

【0281】アニール開始後5分経た後に、酸素を照射することで、サイズの比較的大きい微結晶が形成されるために、容量増加率が低減しない。詳細は次の第5の実施形態で述べる。

【0282】(第5の実施形態) 非晶質シリコン上にシランガス照射を施した場合、非晶質シリコンが選択的に成長することを述べた。この非晶質シリコン成長後に真空アニール処理を施すことで、微結晶核が熱エネルギーにより形成されることも前述した。このために、グレインサイズの均一性に乏しいことを述べた。以下には、この問題を解決する手法について述べる。

【0283】平坦な膜表面を有するPドーパ非晶質シリコン( $P: 3 \times 10^{20} [\text{atoms}/\text{cm}^3]$ )を、熱酸化したシリコン基板上に堆積させた。Pドーパ非晶質シリコンは、 $510^\circ\text{C}$ でシランガスと $\text{PH}_3$ ガスとを用いてLPCVD法で形成した。

【0284】この非晶質シリコン膜は、露光及び反応性イオンエッチングによりパターンニングした。その後、アンモニア、過酸化水素水及び純水を混合した水溶液による洗浄を施し、電極表面の自然酸化膜を希釈HF水溶液で除去した。上述したPドーパ非晶質シリコンが形成されたウェハを $560^\circ\text{C}$ に加熱した縦形LPCVD炉に導入した。

【0285】この装置は、真空ロードロック機構を有しているために、シリコン電極表面が酸化されることなく、反応チャンバまで導入できる。また、反応チャンバの到達真空度は $1 \times 10^{-8} [\text{Torr}]$ である。このチャンバ内でウェハ温度が安定するまで30分間保持した後に、流量 $50 [\text{SCCM}]$ のシランガス(20%He希釈)ガスをチャンバに導入し、 $0.006 [\text{Torr}]$ で40分間の成膜を行った。

【0286】この処理により、Pドーパ非晶質シリコン上に非晶質シリコン膜が選択的に形成される。次に連続して真空アニールを行った。この処理により、非晶質シリコン電極上に微結晶核が形成される。

【0287】この真空アニール処理を5分、10分、20分行った時点でチャンバ内に酸素を1分間導入し( $0.01 [\text{Torr}]$ )、再び、真空アニールを40分、35分、25分間それぞれの試料に対して施した。

この結果が図28に示されている。

【0288】同図を参照すると、5分間の真空アニール後に酸素を導入し、再び40分間のアニール処理を施した場合(同図(a))には、グレインの密度は低く、グレインサイズが大きくなっていることがわかる。また、10分間の真空アニール後に酸素を導入し再び35分間アニール処理を施した試料の場合(同図(b))には、5分後に酸素を導入した試料に比べてグレイン密度がほぼ2倍になっていることがわかる。さらに、20分の真空アニール後に酸素を照射し再び25分間アニール処理を施した試料の場合(同図(c))には、グレイン密度がさらに高くなっていることがわかる。また、グレイン密度の増加に伴い、グレインのサイズは小さくなっている。

【0289】なお、前述した図27には、照射時間が長い領域で、容量増加率が異なるライン(破線と実線)がそれぞれ2本あるが、破線はシランガス照射後に連続アニール処理しているものであり、実線はアニール開始後5分で第5の実施形態による酸素照射を行ったものである。

【0290】以上のことが起こった理由を以下に述べる。

【0291】非晶質シリコン上にシランガス照射で形成した非晶質シリコンを真空アニール処理することで、微結晶核が熱エネルギーにより形成される。この微結晶核は、アニール時間の増加に伴って増える。

【0292】したがって、酸素を導入した場合、膜表面でのシリコン原子のマイグレーションが抑制される。よって、酸素を照射した時点で核の発生が止まると考えられる。

【0293】次に、グレインの成長について考える。

【0294】この酸素の照射によってシリコン原子のマイグレーションが完全に抑制されるのであればグレインの成長も起こらない筈である。しかし、酸素照射後にアニール処理を施すことで実際にグレインは成長していることが確認できる。

【0295】この理由について、図29を参照して説明する。

【0296】酸素を照射した時点で、非晶質シリコン膜表面は酸化される。しかし、この酸化膜は粗であり、非常に薄い膜である。したがって、シリコン表面をマイグレーションするシリコン原子は存在するものの、マイグレーションするシリコンの絶対量は減少する。

【0297】よって、膜表面での微結晶核形成が起りにくくなる。この理由は、臨界核の大きさに達するまでに時間がかかるために、核が消滅する確率が高くなるためだと考えられる。

【0298】しかし、臨界核以上の大きさになっている微結晶は、シリコン原子を捕獲し、これによって成長する。そして、成長するに伴い、微結晶は微結晶核周辺の

シリコン原子が消費されるために、その形状が変化する。

【0299】この結果、図29に示されているように、核の周辺でのみシリコン原子を生成する部分の表面積が増加する。したがって、核の密度は酸素照射した時より増加せずに、微結晶のみが成長する。これにより、グレインの密度とそのサイズとの制御が可能となる。

【0300】(第6の実施形態)第4の実施形態では、Pが熱脱離することで電極表面でシリコン原子がマイグレーションすることが可能となり、HSGが形成できることを述べた。このことは、リンが膜表面に存在した場合、表面でのシリコン原子のマイグレーションが抑制されることを意味する。これを、解決する方法として、P-doped非晶質シリコン膜の表面に非晶質シリコン膜を堆積し、HSG-Siを形成する方法について第5の実施形態で述べた。この方法を用いることで、リン濃度に依存せず、電極にHSG-Siを形成することが可能となる。

【0301】以下には、非常に薄い非晶質シリコンをP-doped非晶質シリコンに形成した場合の効果について述べる。

【0302】平坦な膜表面を有するP-doped非晶質シリコン膜を熱酸化したシリコン基板上に堆積した。P-doped非晶質シリコンは510[°C]でSiH<sub>4</sub>ガスとPH<sub>3</sub>ガスを用いてLPCVD法で形成した。このP-doped非晶質シリコン膜として、リン濃度が $1 \times 10^{20}$  [atoms/cm<sup>3</sup>]と低い膜を堆積した。この非晶質シリコン膜は、露光および反応性イオンエッチングによりパターンニングした。その後、RCA洗浄を施し、電極表面の自然酸化膜を希釈HF水溶液で除去した。上述したリンドープ非晶質シリコンが形成されたウェハを560[°C]に加熱した縦形LPCVD炉に導入した。この装置は、真空ロードロック機構を有しているために、シリコン電極表面が酸化されることなく、反応チャンバまで導入できる。また、反応チャンバの到達真空度は $1 \times 10^{-8}$  [Torr]である。このチャンバ内でウェハ温度が安定するまで30分間保持した後、流量50 [SCCM]のSiH<sub>4</sub> (20%He希釈)ガスをチャンバに導入し、0.006 [Torr]で成膜した。

【0303】今回の実験では、リンドープ非晶質シリコン上に堆積される非晶質シリコン膜厚を薄くしたときの効果を確認するためにSiH<sub>4</sub>ガスの照射時間を変化させた。また、この実験ではグレイン成長の効果を同じにするために、SiH<sub>4</sub>ガス照射後の不活性ガス雰囲気中でのアニール時間を30分に固定した。この結果を図30に示す、図(a)にはSiH<sub>4</sub>照射無し、図(b)には5分照射、図(c)には10分照射、図(d)には20分照射の結果を示す。これより、照射時間が短いほど、HSG-Siの形成密度が低いことがわかる。この

結果は、図5で説明したSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の照射と同じ傾向にあることがわかる。しかし、前述したように、SiH<sub>4</sub>ガスを用いて厚いシリコン膜を堆積した場合には非晶質シリコンとなる。従って、SiH<sub>4</sub>ガス照射開始時点で、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>照射を施した場合のような非晶質シリコン電極上への直接核形成が起こっていないことがわかる。仮に、非晶質シリコン上に核形成が起こっているのであれば、その上に成長する膜は全て、結晶化してしまう筈である。しかし、SiH<sub>4</sub>を用いた場合には、実際に非晶質シリコン膜の選択成長が確認されている。

【0304】そこで、以下には、SiH<sub>4</sub>照射時間が短い領域で、照射時間とグレイン密度が比例する理由を詳細に説明する。

【0305】SiH<sub>4</sub>ガスの照射時間に依存せず非晶質シリコンが選択的に形成される筈である。ただし、この選択的に成長した膜はSiH<sub>4</sub> (20%He希釈)ガスだけで成膜しているために、本来は不純物を含まない筈であるが、リンがこの膜中にも拡散される。しかし、選択成長した非晶質シリコン膜中のリン濃度は電極中の濃度に比べ非常に少ない。従って、リンドープ非晶質シリコン上に堆積したシリコン層の原子は、この温度でマイグレーションを起こしやすい。この結果、SiH<sub>4</sub>照射を終えてアニールを開始しはじめた時点で、マイグレーションを開始したシリコン原子が集まった核が形成される。この現象は、厚い非晶質シリコン膜をリンドープ非晶質シリコン電極に形成した場合とほぼ同じである。しかし、非晶質シリコンを成長する時間を短くしていった場合、動きやすいシリコン原子を供給する選択的に成長した非晶質シリコンの量は数10原子層から1原子層以下というような状態が実現できる。HSG-Siを形成する場合には、リンドープ非晶質シリコン上に臨界核以上の大きさの核を形成する必要がある。電極表面をマイグレーションしやすい非晶質シリコン層の量が少ないことは、臨界核以上になる核結晶の形成される数が減少することを意味する。

【0306】図30でSiH<sub>4</sub>照射時間が5分あるいは10分でHSG-Si密度が低いのは、非晶質シリコンの供給量が少なかったために、電極表面にまばらにしか臨界核を越えるような微結晶が成長しなかったためと考えられる。また、SiH<sub>4</sub>照射時間を20分程度まで増加することで、HSG-Siで電極表面が覆われる程度にまで、臨界核が適度な密度で成長したと考えられる。

【0307】以上のことから、SiH<sub>4</sub>照射時間を制御することで、直接微結晶核密度を制御することも可能となる。この方法は、アニール後に酸素照射処理等がいらないために、簡略にHSGを形成する技術として有効である。また、本方法を用いた場合には、電極の膜厚増加はほとんど見られない。

【0308】図31にアニール時間を固定して、SiH<sub>4</sub>照射時間を変化させたときの容量増加率を示した。グ



レインの密度が増えるに従って、容量が増加していることがわかる。図31の全体的な傾向は、図27の傾向に非常に近い。この理由を以下に述べる。図27に示した結果は、高濃度のリンドーブ非晶質シリコン上へのHSG形成の結果である。高濃度のリンドーブ非晶質シリコン上に非晶質シリコンを堆積した場合には、堆積したシリコン膜中に拡散してくるリンの濃度が高い。この結果、シランガスを照射して形成した膜厚が薄いときには、高濃度のリンによりシリコン原子がマイグレーションしにくい。シリコン原子がマイグレーションできる程度にリン濃度の薄い非晶質シリコン層を形成するためには、シラン照射時間を増加し、非晶質シリコンの膜厚を増加する必要がある。また、高濃度にリンがドーパされた電極にHSGを形成する場合に、シラン照射時間を増加しなければならない理由として、リンが高濃度に入っている膜への非晶質シリコンの堆積開始までに潜伏時間が存在するためである。

【0309】(第7の実施形態)次に半導体ダイナミックメモリ(DRAM)に本発明を適用した場合につき説明する。図32および33はそのプロセスの工程断面図を示す。

【0310】まず、図32(a)に示すように、P型のシリコン基体320に選択的にフィールド酸化膜321を形成し、DRAMセルにおけるトランジスタのポリシリコンゲート323(ワード線ともなる)を選択的に形成する。なお、図面では、二つのDRAMセルのためのゲート323がゲート絶縁膜325を介して形成されており、フィールド酸化膜321上には他のセルのゲートから延びるワード線が形成されている。これらゲート323およびフィールド酸化膜321をマスクにしてN型の不純物(リンやヒ素)が基体320中に選択的に導入され、各トランジスタのソース/ドレイン領域としての不純物領域322が形成される。この後、シリコン酸化膜やボロンおよび/又はリン含有のシリコン酸化膜324が全面に形成される。

【0311】次に、図32(b)に示すように、ビット線コンタクトホール329が絶縁膜324に形成されて二つのセルの共通領域322の一部が露出される。このコンタクトホール329は不純物含有のポリシリコン330に埋められ、さらにタングステンシリサイドのような高融点金属シリサイド層331がポリシリコン層330に接触して形成される。かくしてビット線335が形成される。

【0312】次に、図32(c)のように、シリコン酸化膜等の絶縁膜が全面に堆積されて厚い絶縁層340が形成され、キャパシタコンタクトホール341が選択的に形成される。このコンタクトホール341を埋めて絶縁膜340の全面にリンドーブの非晶質シリコン層が形成され、選択的に除去されてキャパシタのストレージ用非晶質シリコン電極層345が形成される。

【0313】この後、図33(a)に示すように、前述した第4又は第6の実施形態に従って各非晶質シリコン電極層345の表面の自然酸化膜を除去して清浄化し、シランガスの照射により非常に薄いリンドーブの非晶質シリコン層をデポジットし、不活性ガス中で連続アニールして、半球状又は球状のシリコンのグレイン成長により、電極層345の表面を凹凸として、非晶質シリコンによるストレージ電極350を形成する。

【0314】次に、図33(b)に示すように、窒素含有雰囲気中で熱処理して各ストレージ電極350上に熱窒化シリコン膜を含む誘電体膜360を形成する。このときの熱処理により、各電極350の表面のシリコングレインに内部からリンが拡散する。また、シリコン電極350の多結晶化が進む。そして、リンドーブの多結晶又は非晶質シリコンによりセルプレート電極層370が形成される。

【0315】(第8の実施形態)図34はシリンドタイプDRAMセルのプロセスを示す。図32と同一構成部は同じ番号で示してその説明は省略する。

【0316】図32(a)~(c)に従って、絶縁膜340にキャパシタコンタクトホール341を形成した後、リンドーブの非晶質シリコン層をホール341を埋めながら絶縁膜340上にデポジットし、さらにシリコン酸化膜のような絶縁膜を形成してパターンニングする。この結果、図34(a)のように、各キャパシタコンタクトホール341を埋めその上に絶縁膜410を有する非晶質シリコン層400が形成される。

【0317】この後、全面にリンドーブの非晶質シリコン層をデポジットし、絶縁膜410の上表面が露出するまでエッチバックする。そして、絶縁膜410を除去することにより、図34(b)に示すように、各キャパシタのシリンド非晶質シリコン層450が形成される。

【0318】この後、第3の実施形態に従って、各シリコン層450の表面をクリーニングし、シランガスの照射により比較的厚いリンドーブの非晶質シリコンをデポジットし、不活性ガス中でアニールすることにより、表面が凹凸とされたシリンドシリコン電極層460が、図34(c)のように形成される。この後、図33(b)と同様にして誘電体膜470を形成し、その上にセルプレート電極層480を形成する。

【0319】かくして、小さい占有面積をもって容量値が大きいDRAMが提供される。

【0320】(第9の実施形態)第2の実施形態において、非晶質シリコン層を形成し、水素や酸素等のシリコン原子と結合あるいは反応するガスを照射することで表面が平坦化されたシリコン層が形成されることを説明したが、このシリコン層をSRAMの負荷用トランジスタに適用した場合を第9の実施形態として以下に説明する。図35~図37はそのプロセス断面図である。

【0321】まず、P型シリコン基板501の表面の素

41

子分離領域に、LOCOS法を用いて選択酸化処理により素子分離酸化膜502を形成した。素子形成領域に850 [°C]で熱酸化を行いゲート酸化膜503を形成した。ゲート酸化膜の所定の位置に、バッファードフッ酸を用いたウェットエッチング等により、レジストマスクを用いてコンタクト孔504を開孔した。これらのコンタクト孔がウェットエッチングにより形成できるのは、多少のオーバーエッチングによりこれらのコンタクト孔の口径が多少広くなっても支障は無いからである。次に、全面にLPCVD法によりin-situ P-dopedシリコン膜を620 [°C]で堆積し、N型の多結晶シリコン膜を形成した。続いてスパッタリング法によりタングステンシリサイド膜を堆積した。これらの積層膜は、レジストをマスクとしたドライエッチング処理によりパターンニングされ、ゲート電極505を形成した。ゲート電極505は、それぞれコンタクト孔504を介してP型シリコン基板501表面に接続している。このとき、例えばコンタクト孔504におけるゲート電極505の先端とゲート酸化膜503とのオーバーラップマージンは、0.1  $\mu\text{m}$ 程度である。フィールド酸化膜502とゲート電極505とをマスクにしたヒ素のイオン注入等により、P型シリコン基板501の表面にはN型拡散層506が形成される。このN型拡散層506等の不純物濃度は $10^{20}$ から $10^{21}$  [atoms/cm<sup>3</sup>]程度となる濃度でイオン注入処理を施した。この時の断面状態図を図35 (a) に示した。

【0322】次に、LPCVD法により、層間絶縁膜のシリコン酸化膜507を全面に形成した。この断面図では描けないために、図は省略されているがN型拡散層506に達する接地コンタクト孔508をレジストマスクを用いて層間絶縁膜507に開口した。次にスパッタリング法により、全面にタングステンシリサイド膜を堆積した。このタングステンシリサイド膜の所定の領域に開口部が形成され、接地コンタクト孔508を介してN型拡散層506に接続される接地線509が形成される。

【0323】次に、LPCVD法等により、平坦な表面を有する層間絶縁膜(シリコン酸化膜)513を全面に堆積する。このときの断面状態図を図35 (b) に示した。

【0324】層間絶縁膜513ならびに層間絶縁膜507を貫通して、それぞれ概ねコンタクト孔504の直上の部分のゲート電極505に達するコンタクト孔514が形成される。このコンタクト孔はレジストをマスクとしてドライエッチング処理により開孔した。このときの状態図を図35 (c) に示した。

【0325】LPCVD法により、全面に多結晶シリコン膜を形成し、イオン注入法により $10^{16}$ から $10^{19}$  [atoms/cm<sup>3</sup>]のN型不純物であるヒ素をドーパした(ただし、P型の不純物でもよい)。この多結晶シリコン膜はレジストをマスクとしてドライエッチン

42

グ処理することでパターンニングされ、ゲート電極521が形成される。これらのゲート電極521は、コンタクト孔514を介して、それぞれ上記ゲート電極505に接続される。このときの断面状態図を図36 (a) に示した。

【0326】次に、LPCVD法により、酸化シリコン膜からなるゲート絶縁膜523を全面に形成した。この成膜は、800 [°C]でSiH<sub>4</sub>とN<sub>2</sub>Oガスを混合した雰囲気で行った。この雰囲気中で堆積した膜は段差被覆性に優れているために、この種のデバイスのゲート絶縁膜として優れている。尚、本実施形態ではシリコン酸化膜をゲート絶縁膜に用いたが、酸化膜と窒化膜の積層膜でもよいし、オキシナイトライド膜を用いてもよい。

【0327】次に、概ねコンタクト孔514の位置に開口部を有するフォトレジスト膜529をマスクにしてゲート絶縁膜523を異方性ドライエッチングし、それぞれゲート電極521にコンタクト孔524が形成される。この異方性ドライエッチングは、オーバーエッチングぎみに行うことが好ましい。これは、例えばコンタクト孔514の側壁部分を覆うゲート電極521の表面に、ゲート絶縁膜523がサイドウォールスペーサ的に残置するのをできるだけ回避するためである。

【0328】尚、これらのコンタクト孔524を形成するエッチングとしては、等方性エッチングは好ましくない。もし、等方性エッチングでこれらのコンタクト孔を形成するならば、オーバーエッチングによりこれらのコンタクト孔ではゲート電極521等からはみ出す部分が生じ、後工程で行う多結晶シリコン膜のエッチングに支障を来すことになる。また、ゲート電極521を構成する材料としては、多結晶シリコン膜が好ましい。これらゲート電極521がシリサイド膜、ポリサイド膜あるいは高融点金属膜等から構成されるならば、ゲート絶縁膜523とこれらとが直接に接触する部分が存在することになり、ゲート絶縁膜の信頼性上好ましくなくなる。

【0329】次に、上記フォトレジスト膜529を、アッシングにより除去した。その後、酸洗浄を行った。コンタクト孔514の側壁部分を覆うゲート電極521の表面において除去しきれなかったゲート絶縁膜523および自然酸化膜等の除去のために、ゲート絶縁膜523の表面をフッ酸により洗浄する。続いて、LPCVD法により全面に非晶質シリコン膜を550 [°C]で形成する。この非晶質シリコン膜の堆積は到達真空度が $1 \times 10^{-6}$  [Torr]を有する高真空CVD装置を用いて行われた。この成膜条件は、流量200 [cc/min]のシラン(20%He希釈)ガスをチャンバに導入し、0.1 [Torr]で15 [nm]の膜堆積を行った。この処理により酸化膜上に非晶質シリコン膜が堆積する。次に堆積が終了すると同時に水素ガスを1 [Torr]の圧力で導入した。この状態で600 [°C]まで加熱し、3時間のアニール処理を施した。この処理によ



り、グレインが大きくグレインバンドリの少ない多結晶シリコン膜が形成できた。比較のために、水素ガスを流すことなく、シリコン膜堆積と連続アニール処理を施したシリコン膜も形成した。さらに、この多結晶シリコン膜にN型不純物であるAsをイオン注入により導入した。これにより、不純物濃度が $10^{16}$ から $10^{18}$  [atoms/cm<sup>3</sup>]程度のN型多結晶シリコン膜になる。この多結晶シリコン膜がパターンニングされ、多結晶シリコン膜パターン531が形成される。これらの多結晶シリコン膜パターン531は、それぞれコンタクト孔524を介してゲート電極521に接続される。尚、例えばコンタクト孔524に対する多結晶シリコン膜パターン531のオーバーラップマージンはあまり大きくできず、高々0.2 [ $\mu$ m]程度である。このため、前述のように、コンタクト孔524の形成には、バッファードフッ酸等による等方性エッチングの使用は避けなければならない。かくして図36(b)を得る。

【0330】次に少なくともゲート電極521を覆う部分の多結晶シリコン膜パターン531とゲート電極521を覆う部分の多結晶シリコン膜パターン531とが覆われたフォトレジスト膜539をマスクにしてボロンのイオン注入を施した。これにより、多結晶シリコン膜パターン531には、P型拡散領域546が形成され、チャネル領域531が残置される。P型拡散領域546の不純物濃度は、 $10^{18}$ から $10^{20}$  [atoms/cm<sup>3</sup>]程度である。特にP型のドレイン領域であるP型拡散領域546の不純物濃度が $10^{21}$  [atoms/cm<sup>3</sup>]台になると、これらを含んだ負荷用PチャネルTFTのリーク電流が増加する。従って、濃度の制御が重要となる。このときのデバイス断面状態を図36(c)に示す。

【0331】上記フォトレジスト膜539が除去された後、平坦な表面を有する層間絶縁膜553が全面に形成した。次に、N型拡散層506に達するビットコンタクト孔554をレジストマスクによりドライエッチングにより開孔した。続いて、N型拡散層506に接続される対を成すビット線559を形成した。このときのデバイス断面図を図37に示した。

【0332】以上の方法で形成したTFTの特性を比較した。この結果、非晶質シリコン膜の堆積直後に水素を導入してアニールした膜を用いたPチャネルTFTのON電流が、水素を導入しなかった場合の10倍という良好な結果が得られた。またOFF電流においても水素を導入した方が5[%]程度の減少が確認できた。これより非晶質シリコンの堆積直後のアニール時に水素導入を行うことが効果的であることがわかった。この理由として、本実験で堆積した非晶質シリコン膜厚が15[nm]程度と非常に薄いために、ゲート絶縁膜と反対側に凹凸が存在しても、キャリアのモビリティに差が出たと考えられる。

【0333】本実施形態では、非晶質シリコン膜の堆積後に水素を導入し、加熱処理を連続して施した。これによりTFTの特性改善が確認できた。ただし、このTFTの特性の改善は、次に示すTFT用シリコン膜の形成方法でも確認できた。非晶質シリコンの堆積直後に水素を導入して、この雰囲気中で450[°C]程度まで降温し、炉よりウェハを大気中に取り出す。この大気暴露により、膜表面には自然酸化膜が形成される。このシリコン膜を600[°C]の窒素雰囲気中でアニール処理し、結晶化させることで多結晶シリコン膜を形成した。この膜を用いたTFTのON電流が、水素を導入しなかった場合の18倍という良好な結果が得られた。また、OFF電流においても水素を導入した方が5[%]程度の減少が確認できた。これより非晶質シリコンの堆積直後の降温時にも水素導入を行うことが効果的であることがわかった。この主な理由としては、シリコン膜表面の平坦性が挙げられる。

【0334】本実施形態では、TFTのゲートおよびゲート絶縁膜を形成した後に、チャネルおよびソース・ドレイン用のシリコン膜を形成するタイプのSRAMへの応用を行った。ただし、この膜をチャネルおよびソース・ドレイン用のシリコン膜を堆積した後に、ゲート絶縁膜およびゲート電極を形成するタイプのデバイスに適用することが可能である。この構造を用いた場合には、表面凹凸の効果がさらに顕著になるものと考えられる。このため、本実施形態で提案したシリコン膜の堆積方法がTFTの特性向上に有効に作用するはずである。

【0335】(第10の実施形態)第9の実施形態とはほぼ同じ構造のSRAMを試作した。ただし、PチャネルTFTのチャネル領域に使用するシリコン膜の形成方法のみ変えた。そこで、以下にはこのシリコン膜の形成方法についてのみ記す。

【0336】LPCVD法により全面に非晶質シリコン膜を550[°C]で形成する。この非晶質シリコン膜の堆積は到達真空度が $1 \times 10^{-8}$  [Torr]を有する高真空CVD装置を用いて行われた。この成膜は、流量200[cc/min]のシラン(20%He希釈)ガスをチャンバに導入し、0.1[Torr]で15[nm]の非晶質シリコンが堆積される条件とした。この処理により酸化膜上に非晶質シリコン膜が堆積する。次に堆積が終了すると同時にNH<sub>3</sub>ガスを1[Torr]の圧力で導入した。この状態で600[°C]まで加熱し、3時間のアニール処理を施した。また、NH<sub>3</sub>ガスをSiH<sub>4</sub>ガスの停止後、600[°C]まで加熱する間の20分間だけ導入し、600[°C]で3時間の真空アニール処理をする方法も検討した。

【0337】どちらの方法を用いても、表面の平坦な多結晶シリコン膜が形成できた。比較のために、NH<sub>3</sub>ガスを流すことなく、シリコン膜堆積と連続アニール処理を施したシリコン膜も形成した。さらに、この多結晶シ

リコン膜にN型不純物であるAsをイオン注入により導入した。これにより、不純物濃度が $10^{16}$ から $10^{18}$  [atoms/cm<sup>3</sup>] 程度のN型多結晶シリコン膜になる。この多結晶シリコン膜をパターンニングし、多結晶シリコン膜パターンを形成した。

【0338】以上の方法で形成したシリコン膜を用いたTFTの特性を比較した。この結果、非晶質シリコン膜の堆積直後にNH<sub>3</sub> ガスを導入してアニールした膜を用いたPチャネルTFTのON電流が、NH<sub>3</sub> を導入しなかった場合の10倍という良好な結果が得られた。また、OFF電流においてもNH<sub>3</sub> を導入した方が5 [%] 程度の減少が確認できた。これより非晶質シリコンの堆積直後のアニール時にNH<sub>3</sub> 導入を行うことが効果的であることがわかった。ただし、水素導入に比べて、改善の度合いが小さかった。この理由として、NH<sub>3</sub> を使って非晶質シリコン表面を窒化した後アニールにより結晶化した場合、核の生成密度が高くなり、グレインバウンドリが増加したためと考えられる。

【0339】本実施形態では、非晶質シリコン膜の堆積後にNH<sub>3</sub> ガスを導入し、加熱処理を連続して施した。これによりTFTの特性改善が確認できた。ただし、このTFT特性の改善は、次に示すTFT用シリコン膜の形成方法でも確認できる。非晶質シリコンの堆積直後にNH<sub>3</sub> を導入して、この雰囲気中で450 [°C] 程度まで降温し、炉よりウェハを大気中に取り出す。NH<sub>3</sub> ガ스에電極を曝すことにより、電極表面には1 [nm] 程度の厚さの窒化膜が形成される。このシリコン膜を600 [°C] の窒素雰囲気中でアニール処理し、結晶化させることで多結晶シリコン膜を形成した。この膜を用いたTFTのON電流が、NH<sub>3</sub> を導入しなかった場合の8倍という良好な結果が得られた。また、OFF電流においても水素を導入した方が3 [%] 程度の減少が確認できた。これより非晶質シリコンの堆積直後の降温時にもNH<sub>3</sub> 導入を行うことが効果的であることがわかった。この主な理由としては、シリコン膜表面の平坦性が挙げられる。

【0340】本実施形態では、TFTのゲートおよびゲート絶縁膜を形成した後に、チャネルおよびソース・ドレイン用のシリコン膜を形成するタイプのSRAMへの応用を行った。ただし、この膜をチャネルおよびソース・ドレイン用のシリコン膜を堆積した後に、ゲート絶縁膜およびゲート電極を形成するタイプのデバイスに適用することが可能である。この構造を用いた場合には、表面凹凸の効果がさらに顕著になるものと考えられる。このため、本実施形態で提案したシリコン膜の堆積方法がTFTの特性向上に有効に作用するはずである。

【0341】(第11の実施形態) 第9の実施形態とはほぼ同じ構造のSRAMを試作した。ただし、PチャネルTFTのチャネル領域に使用するシリコン膜の形成方法のみ変えた。そこで、以下にはこのシリコン膜の形成方

法についてのみ記す。

【0342】LPCVD法により全面に非晶質シリコン膜を550 [°C] で形成する。この非晶質シリコン膜の堆積は到達真空度が $1 \times 10^{-8}$  [Torr] を有する高真空CVD装置を用いて行われた。この成膜は、流量200 [cc/min] のシラン (20% He 希釈) ガスをチャンバに導入し、0.1 [Torr] で15 [nm] の非晶質シリコンが堆積される条件とした。この処理により酸化膜上に非晶質シリコン膜が堆積する。次に堆積が終了すると同時に酸素ガスを100 [Torr] の圧力で導入した。この状態で600 [°C] まで加熱し、3時間のアニール処理を施した。また、酸素ガスをSiH<sub>4</sub> ガスの停止後、600 [°C] まで加熱する間の20分間だけ導入し、600 [°C] で3時間の真空アニール処理をする方法も検討した。

【0343】どちらの方法を用いても、表面の平坦な多結晶シリコン膜が形成できた。比較のために、酸素ガスを流すことなく、シリコン膜堆積と連続アニール処理を施したシリコン膜も形成した。さらに、この多結晶シリコン膜にN型不純物であるAsをイオン注入により導入した。これにより、不純物濃度が $10^{16}$ から $10^{18}$  [atoms/cm<sup>3</sup>] 程度のN型多結晶シリコン膜になる。この多結晶シリコン膜をパターンニングし、多結晶シリコン膜パターンを形成した。

【0344】以上の方法で形成したシリコン膜を用いたTFTの特性を比較した。この結果、非晶質シリコン膜の堆積直後に酸素ガスを導入してアニールした膜を用いたPチャネルTFTのON電流が、酸素を導入しなかった場合の15倍という良好な結果が得られた。また、OFF電流においても酸素を導入した方が5 [%] 程度の減少が確認できた。これより非晶質シリコンの堆積直後のアニール時に酸素導入を行うことが効果的であることがわかった。

【0345】本実施形態では、非晶質シリコン膜の堆積後に酸素ガスを導入し、加熱処理を連続して施した。これによりTFTの特性改善が確認できた。ただし、このTFT特性の改善は、次に示すTFT用シリコン膜の形成方法でも確認できる。非晶質シリコンの堆積直後に酸素ガスを導入して、この雰囲気中で450 [°C] 程度まで降温し、炉よりウェハを大気中に取り出す。酸素ガ스에電極を曝すことにより、電極表面には1 [nm] 程度の厚さの酸化膜が形成される。このシリコン膜を600 [°C] の窒素雰囲気中でアニール処理し、結晶化させることで多結晶シリコン膜を形成した。この膜を用いたTFTのON電流が、NH<sub>3</sub> を導入しなかった場合の10倍という良好な結果が得られた。また、OFF電流においても水素を導入した方が5 [%] 程度の減少が確認できた。これより非晶質シリコンの堆積直後の降温時にも酸素導入を行うことが効果的であることがわかった。この主な理由としては、シリコン膜表面の平坦性が挙げら

れる。

【0346】本実施形態では、TFTのゲートおよびゲート絶縁膜を形成した後に、チャネルおよびソース・ドレイン用のシリコン膜を形成するタイプのSRAMへの応用を行った。ただし、この膜をチャネルおよびソース・ドレイン用のシリコン膜を堆積した後に、ゲート絶縁膜およびゲート電極を形成するタイプのSRAMに応用することが可能である。この構造を用いた場合には、表面凹凸の効果がさらに顕著になるものと考えられる。このため、本実施形態で提案したシリコン膜の堆積方法がこの種の構造のTFTの特性向上にも有効に作用するはずである。また、この方法を用いた場合には、酸素照射で形成した酸化膜をゲート酸化膜に用いることができる。これによりプロセスの簡略化も実現できる。

【0347】以上のように、表面の自然酸化膜が除去された非晶質シリコン層を有する基板を真空中又は不活性ガス中において加熱処理し、この処理後にシランガスに基板をさらすことにより、非晶質シリコン上に非晶質シリコンを選択的に成長させることができるのである。このとき、シランガスの分圧値を $1 \times 10^{-3}$  [Torr] 以下にすることにより、より高い選択性が得られるのである。

【0348】また、その加熱処理後に水素を含むガス又は酸化性ガスに基板をさらしつつ降温させることにより、非晶質シリコン膜表面に微結晶が形成されないようにできるのである。

【0349】その加熱処理後に非酸化性ガス雰囲気中で基板を加熱処理することにより、非晶質シリコン上に微結晶に起因する凹凸を形成することができるのである。

【0350】非酸化性ガス雰囲気中での加熱処理後に酸素ガスを基板に照射し、この後に非酸化性ガス雰囲気中で基板を加熱処理することにより、照射処理を施した時点での核密度を保ちつつ、微結晶核の成長を続けることができるのである。

【0351】非晶質シリコン層にリンが添加されている基板に真空中又は不活性ガス中における加熱処理後、非酸化性ガス雰囲気中で基板を加熱処理して微結晶に起因する凹凸を形成させ、さらにより高い温度で基板を加熱処理することにより、微結晶中に不純物を添加させることができる。

【0352】本実施形態では、不純物を添加した非晶質シリコンとしてPドーパ非晶質シリコンを用いた。As(ヒ素)を添加したAsドーパ非晶質シリコンもPドーパ非晶質シリコンと同様の性質を有する。したがって、非晶質シリコンとしてAsドーパ非晶質シリコンを用いてもよい。

【0353】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、シリコン膜の表面に凹凸を形成し、電極表面積を増加することができるという効果がある。また本発明によれば、

非晶質シリコン膜を選択的に成長させることができるという効果がある。さらに本発明によれば、滑らかな表面を有するシリコン膜を容易に形成できるという効果もある。

【図面の簡単な説明】

【図1】シランガス照射と連続アニール処理により形成したPドーパ非晶質シリコン上でのグレインの成長過程を示す図である。

【図2】シリコン膜の成膜速度の成長圧力依存性を示す図である。

【図3】酸化膜上にシリコン膜が堆積するまでの時間を示す図である。

【図4】シリコン膜表面での高速電子線回折像を示す図である。

【図5】グレインのサイズと密度のジシランガスの照射時間との依存性を示す図である。

【図6】シリコン分子線を照射して非晶質シリコン上に形成したグレインを示す図である。

【図7】ジシランガス分子線照射中に降温した時の膜の表面状態を示す図である。

【図8】電極上に緻密に形成したグレインの状態を示す図である。

【図9】真空中及び水素中でアニールした時のグレインの成長状態を示す図である。

【図10】グレインサイズによる粒形状の違いを示す図である。

【図11】水素がターミネイトされていない非晶質シリコン上のグレインの成長過程を示す図である。

【図12】ジシランガス照射を用いて形成したグレインのサイズの時間依存性を示す図である。

【図13】ジシランガスを用いて形成したグレインの成長初期の成長過程を示す図である。

【図14】ジシランガスを用いて形成したグレインが大きくなった時の成長過程を示す図である。

【図15】球状グレインの成長過程を示す図である。

【図16】ジシランガスを用いて非晶質シリコンシリンドラ電極上に形成されたグレインのサイズとシリンドラ電極の厚さとの関係を示す図である。

【図17】シランガスを用いて形成したグレインに起因する凹凸を有するシリンドラ電極形状を示す図である。

【図18】Pドーパ非晶質シリコン上に形成した微結晶形状を示す図である。

【図19】Pドーパ非晶質シリコン上に形成した微結晶のサイズの成長時間依存性を示す図である。

【図20】グレインの成長機構を示す図である。

【図21】典型的な非晶質シリコン上へのグレインの成長機構を示す図である。

【図22】Pドーパシリコン上へのグレインの成長機構をNドーパシリコンと比較して示す図である。

【図23】グレイン周辺でのPの濃度分布を示す図であ

る。

【図24】Pドーパ非晶質シリコンからの水素、 $\text{SiH}_2$ 、 $\text{SiH}_3$ 、P及び $\text{P}_2$ の脱離を示す図である。

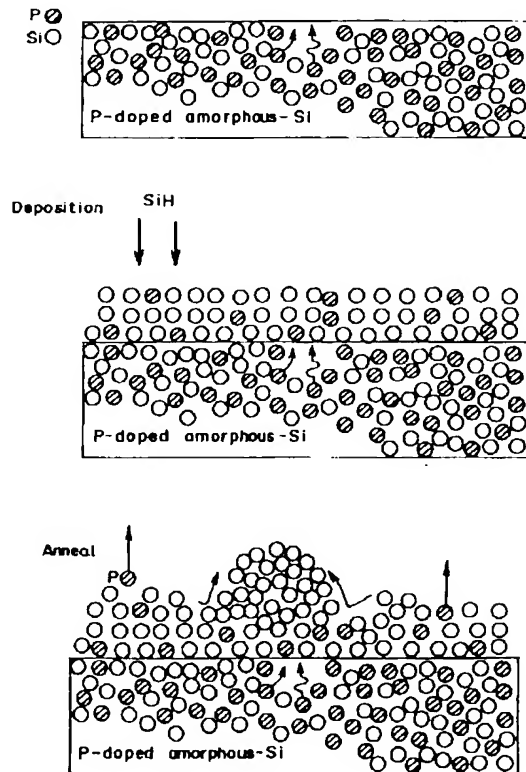
【図25】蓄積容量とゲート電圧との特性を示す図である。

【図26】ジシランガス照射と連続アニール処理とにより形成したリンドーパ非晶質シリコン上でのグレインの成長過程を示す図である。

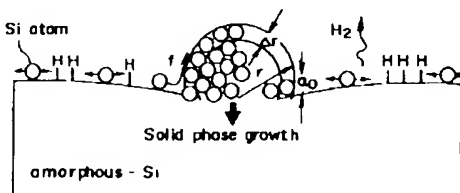
【図27】Pの濃度の異なるPドーパ非晶質シリコン上へのHSG-Siの形成による、容量増加率がシランガス照射時間に依存することを示す図である。

【図28】酸素照射のタイミングを変えた場合の電極表面状態を示す図である。

【図1】



【図13】



【図29】酸素照射プロセスの効果を示す図である。

【図30】シランガスの照射時間を変化したときの表面凹凸形成の変化を示す図である。

【図31】シランガスの照射時間を変化したときの容量変化を示す図である。

【図32】DRAMに適用したプロセス断面図の一部である。

【図33】図32に続くプロセス断面図である。

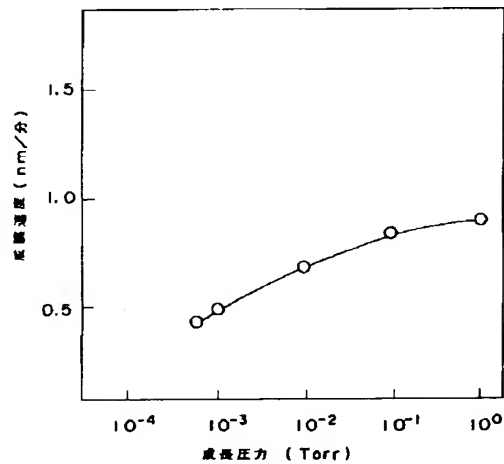
【図34】シリンドラ型のDRAMに適用したプロセス断面図である。

【図35】SRAMに適用したプロセス断面図である。

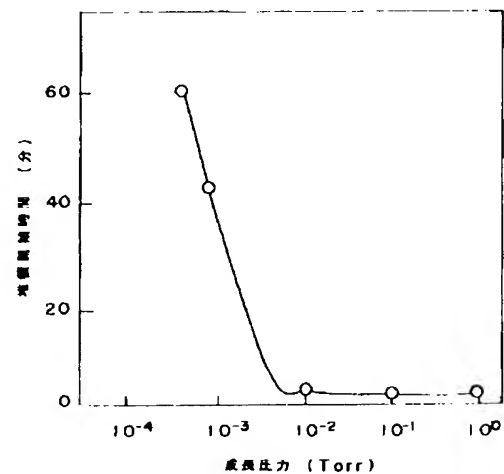
【図36】図35に続くプロセス断面図である。

【図37】図36に続くプロセス断面図である。

【図2】

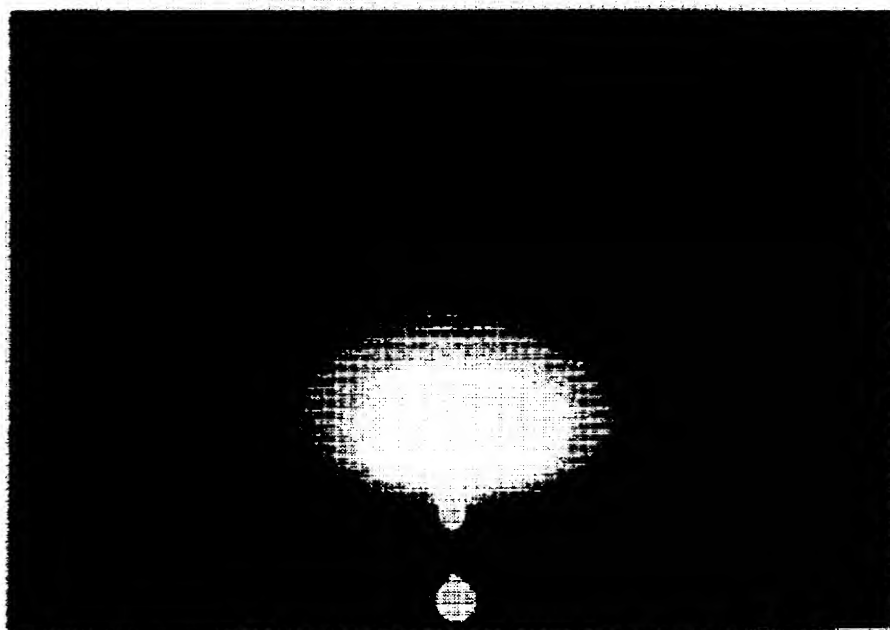


【図3】



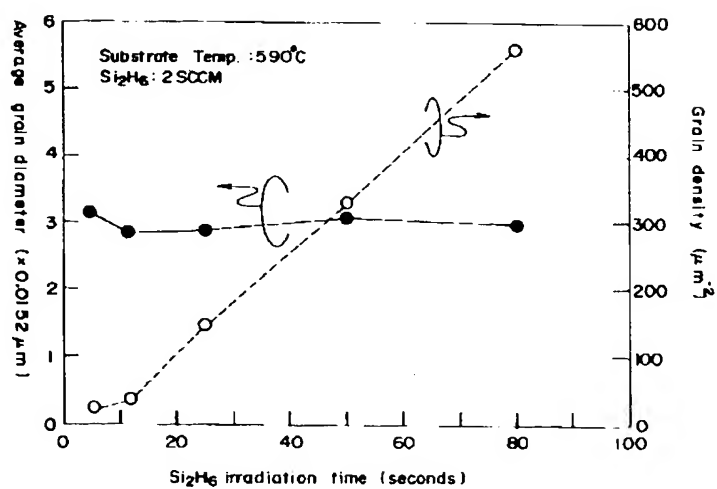
【図4】

## 高速電子線回折像

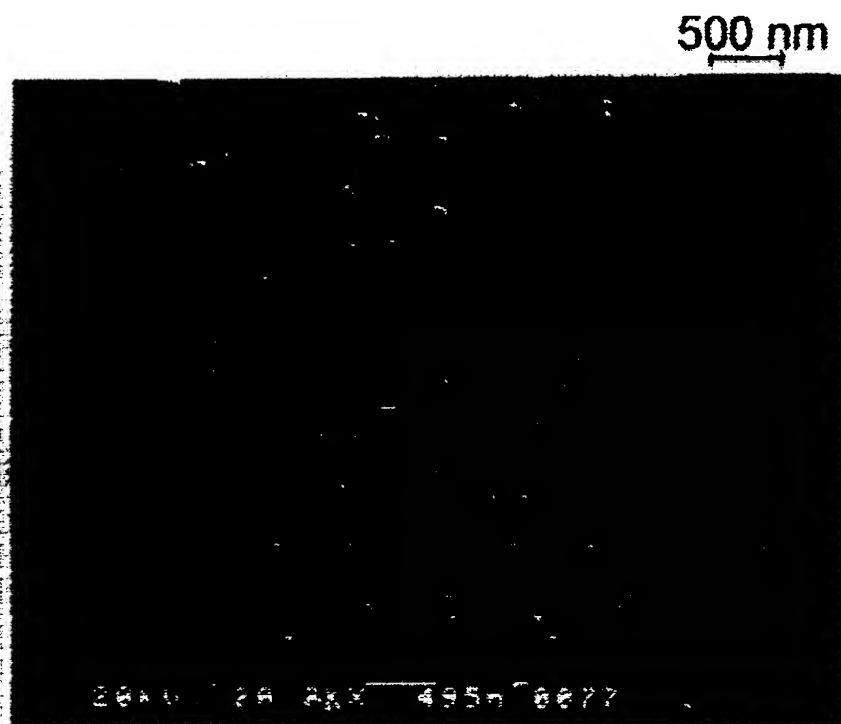


回折像写真

【図5】

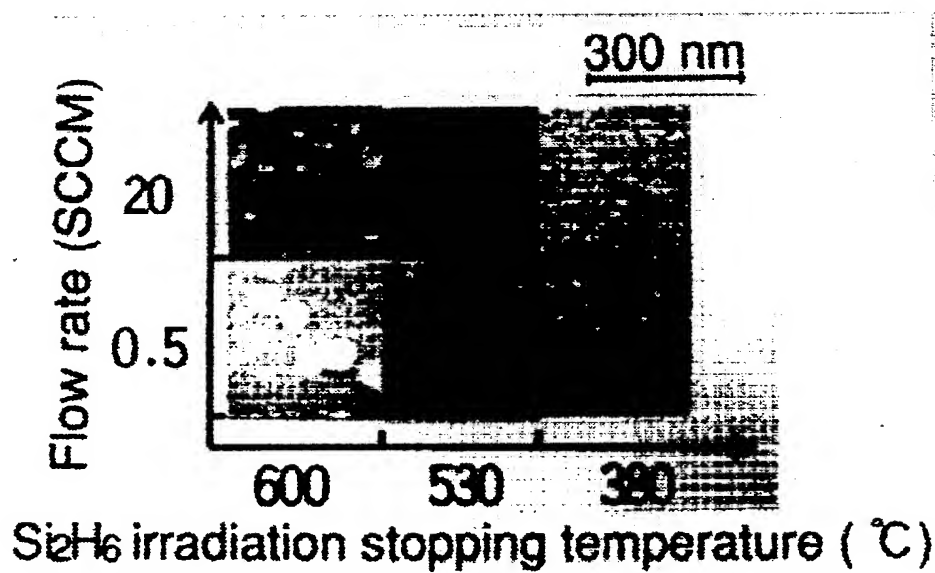


【図6】



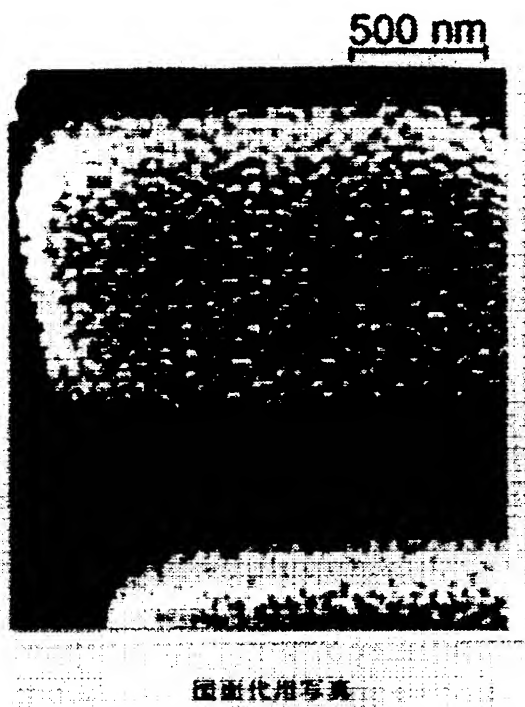
図面代用写真

【図7】

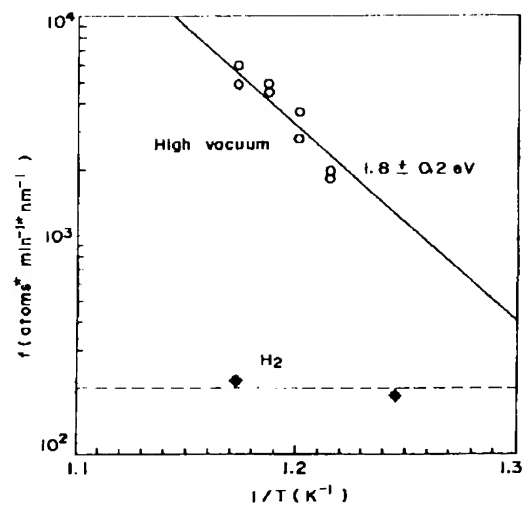


図面代用写真

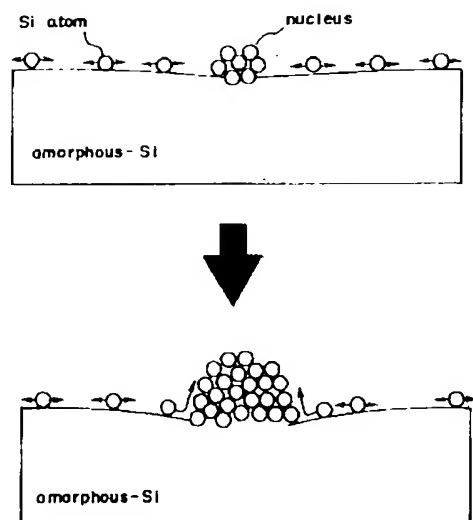
【図8】



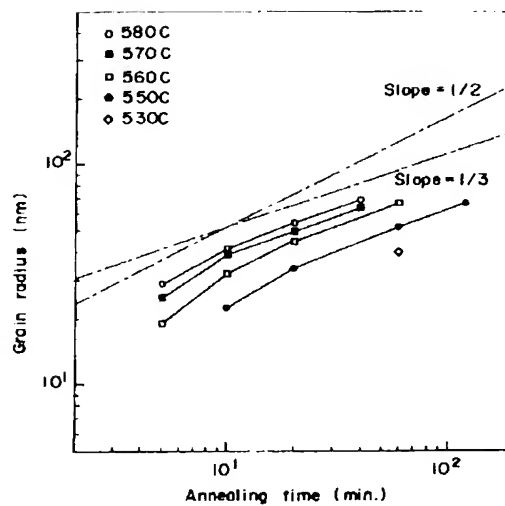
【図9】



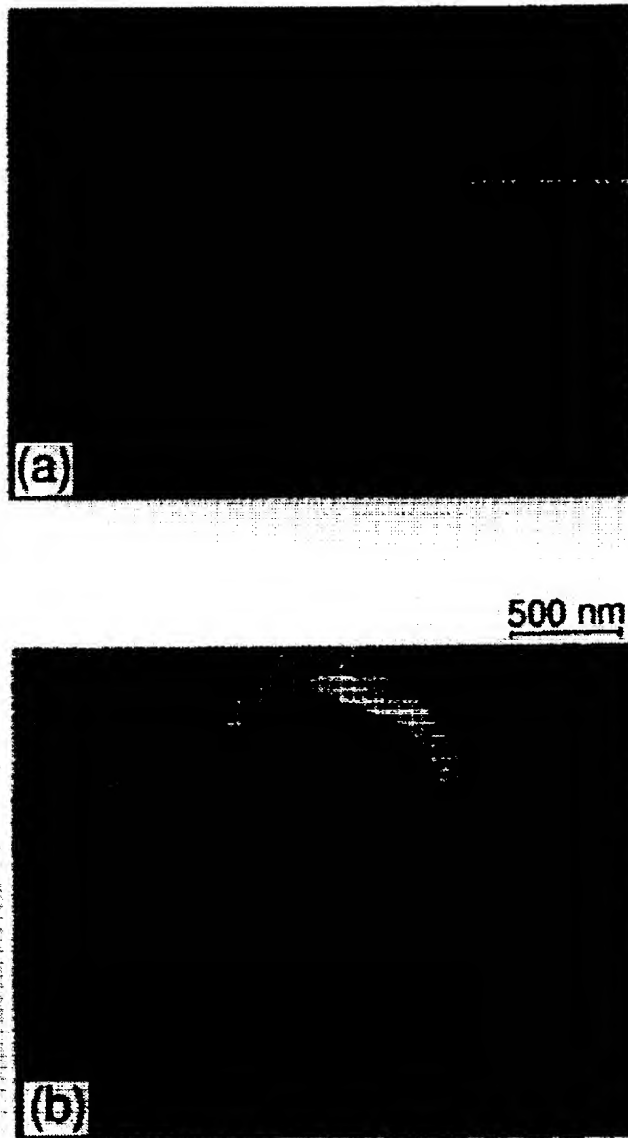
【図11】



【図12】

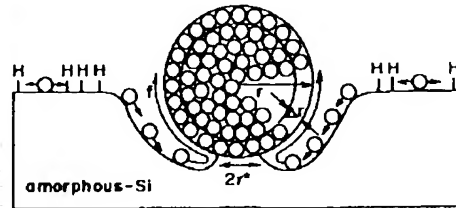


【図10】

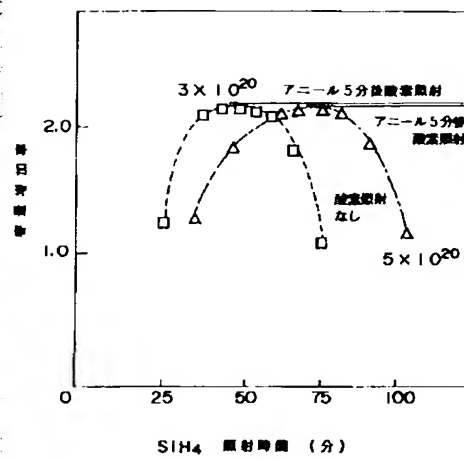


図面代用写真

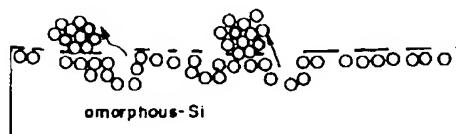
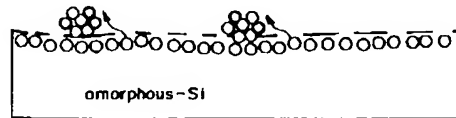
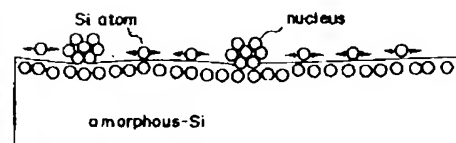
【図14】



【図27】

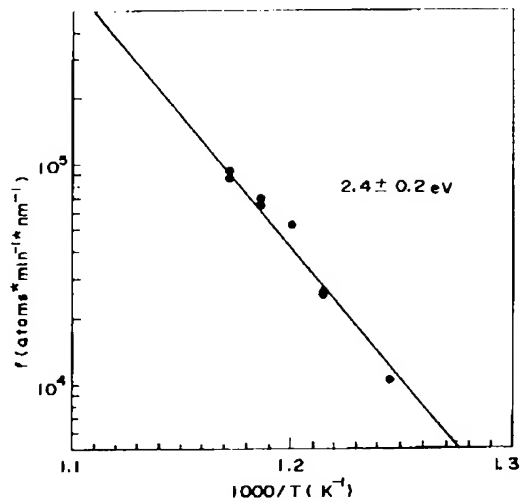


【図29】

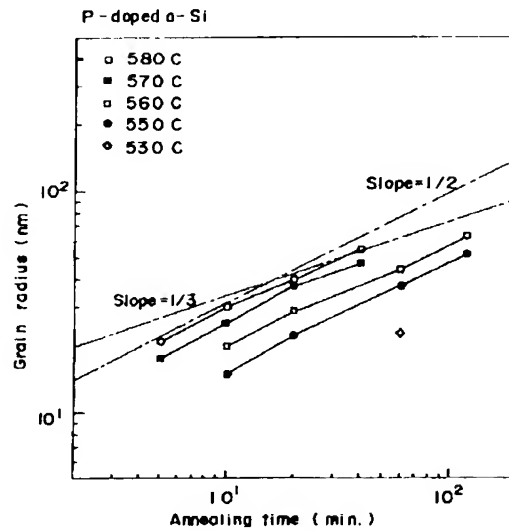




【図15】



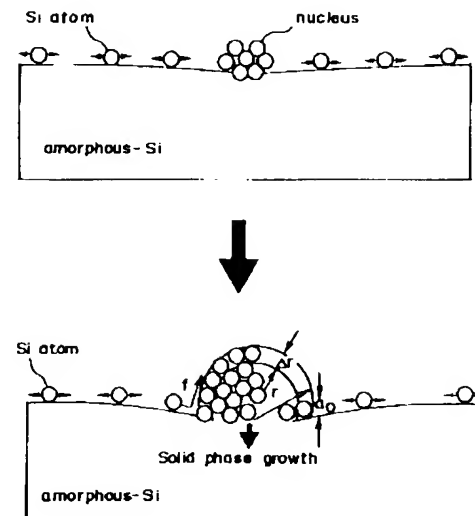
【図19】



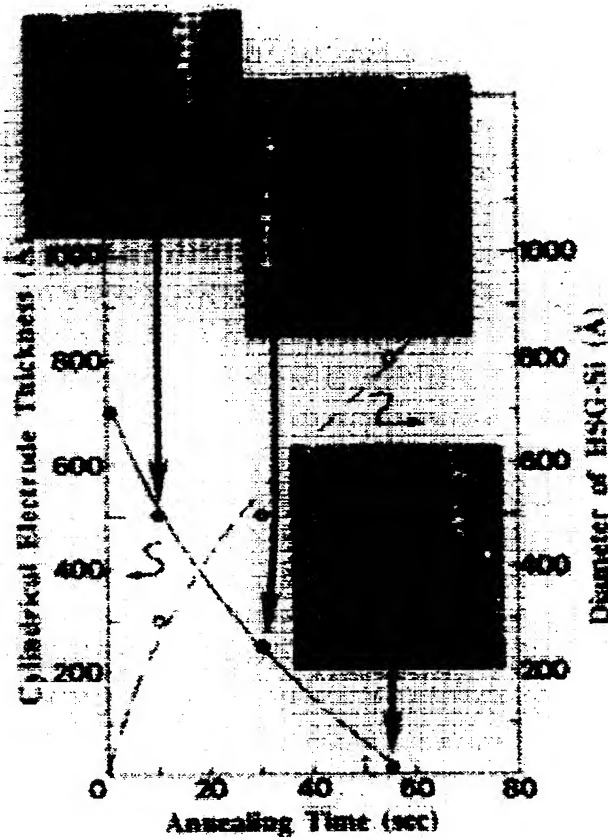
【図20】

成長モード	供給(拡散)律速	反応(結晶化)律速
1. 滴着のエピ成長 	$\Delta V = F_S \cdot S \cdot \Delta t$ $\Delta l = \Delta V / S = \Delta t$ 成長速度は時間に比例	$\Delta V = N_S S \Delta t$ $\Delta l = \Delta V / S = \Delta t$ 成長速度は時間に比例
2. HSG 	$\Delta V = \pi \{ (r_s + f_s)^2 - r_s^2 \} \Delta t$ $f_s \gg r_s \Rightarrow \Delta(r^3) = \Delta V$ (成長初期) $\propto \pi \cdot f_s^2 \Delta t$ (半径) $^2$ が時間に比例 $f_s \ll r_s \Rightarrow \Delta(r^3) = \Delta V$ $= 2\pi r_s \cdot f_s \cdot \Delta t$ (半径) $^2$ が時間に比例	$\Delta V = N_S S_{HSG} \Delta t$ $\Delta r = \Delta(r^3) / 3r^2 = \Delta V / S_{HSG} = N_S \Delta t$ 半径は時間に比例
3. HSG (Mushroom) 	$\Delta(r^3) = \Delta V = f_s \cdot \Delta t$ (半径) $^3$ が時間に比例	$\Delta V = N_S S_{HSG} \Delta t$ $\Delta r = \Delta(r^3) / 3r^2 = \Delta V / S_{HSG} = N_S \Delta t$ 半径は時間に比例
4. HSG (Plateau) 	長方形成長 $L \cdot \Delta l^2 = \Delta t$ $= 2\pi r_s f_s \Delta t$ 半径が時間に比例	

【図21】



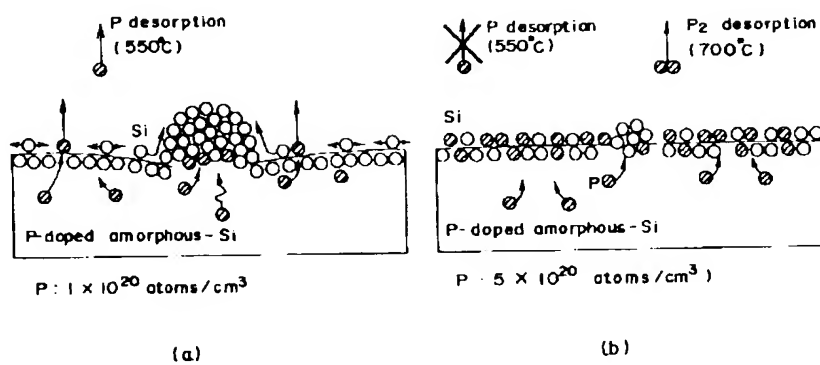
【図16】



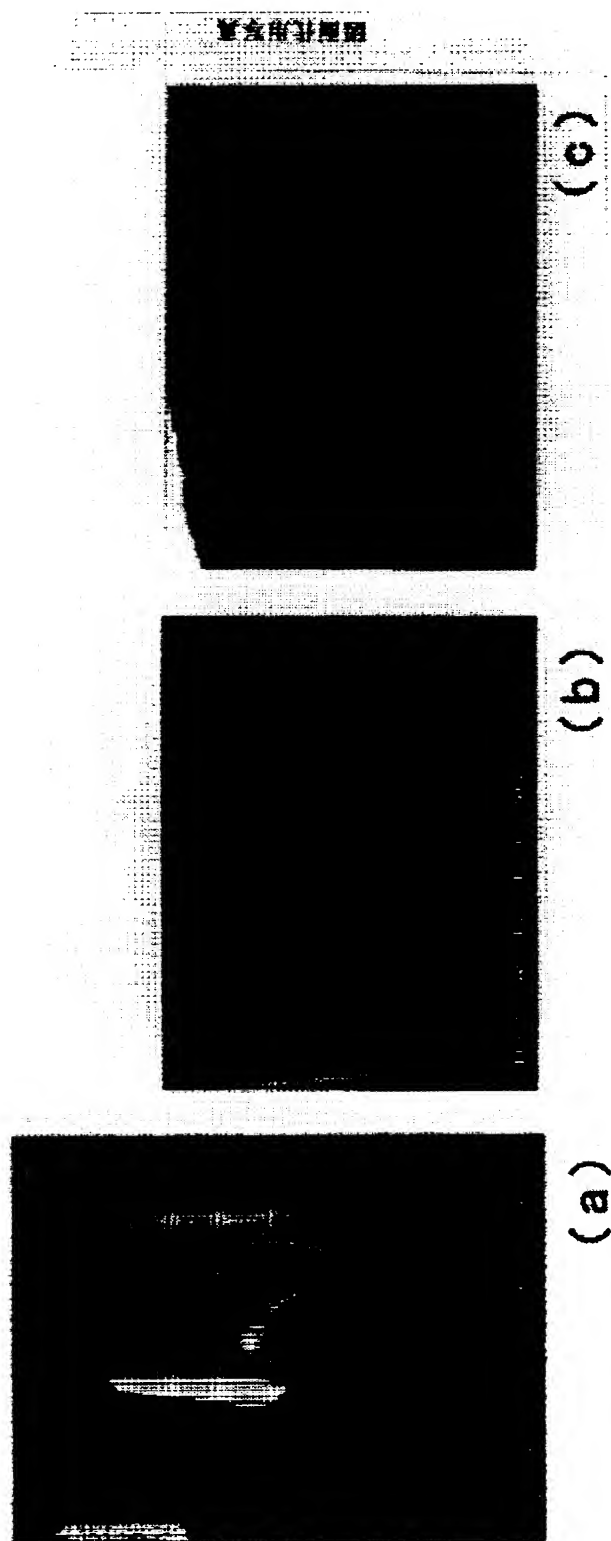
**Electrode thickness and HSG-Si diameter vs UHV annealing time.**

図面代用写真

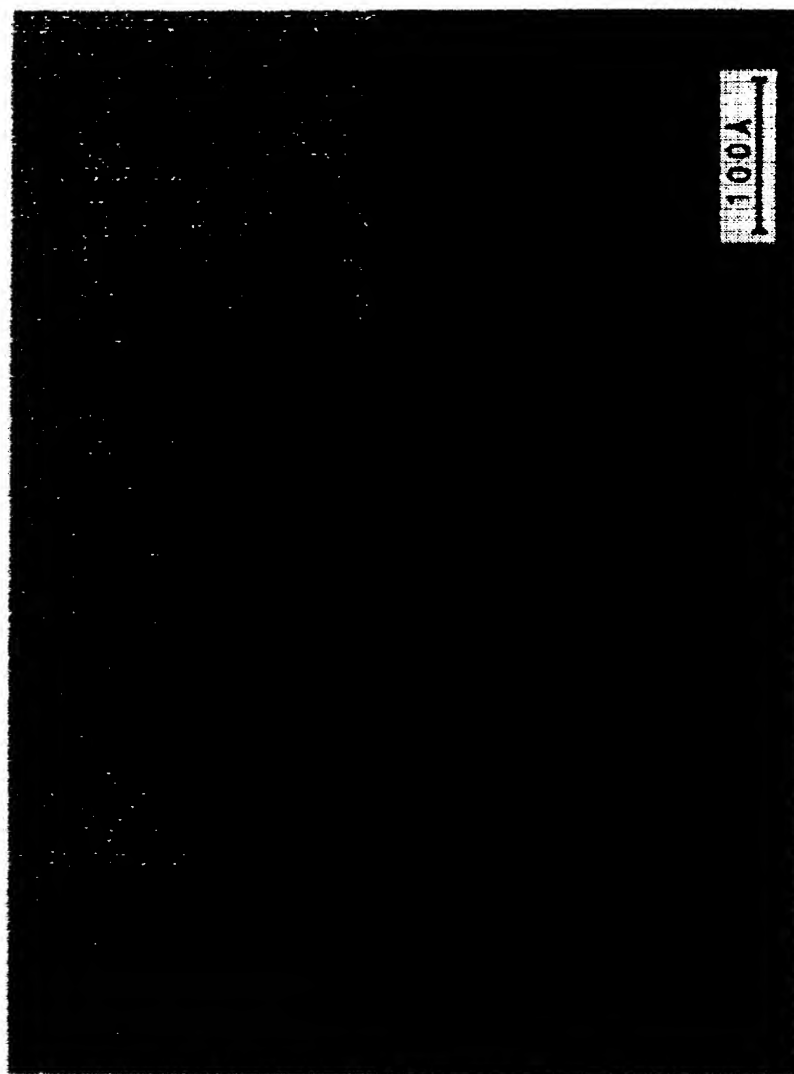
【図26】



【図17】

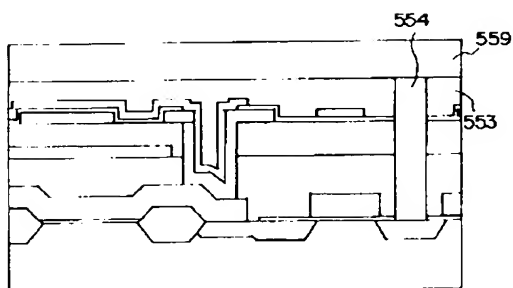


【図18】

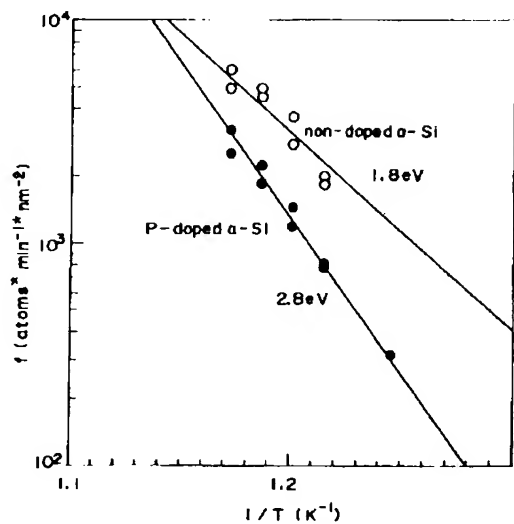


図面代用写真

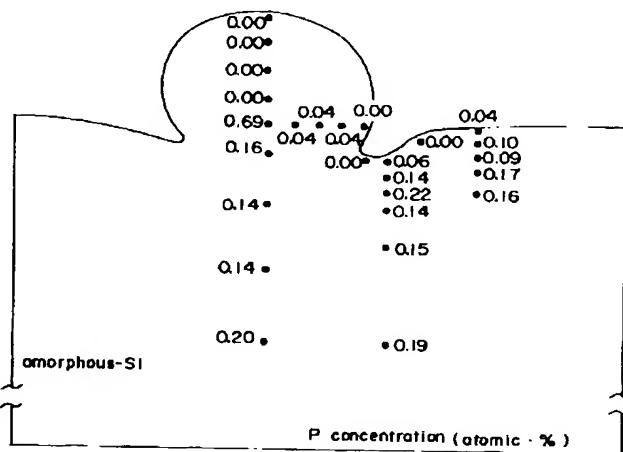
【図37】



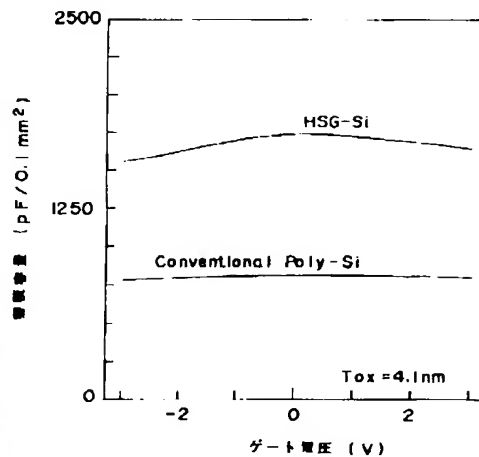
【図22】



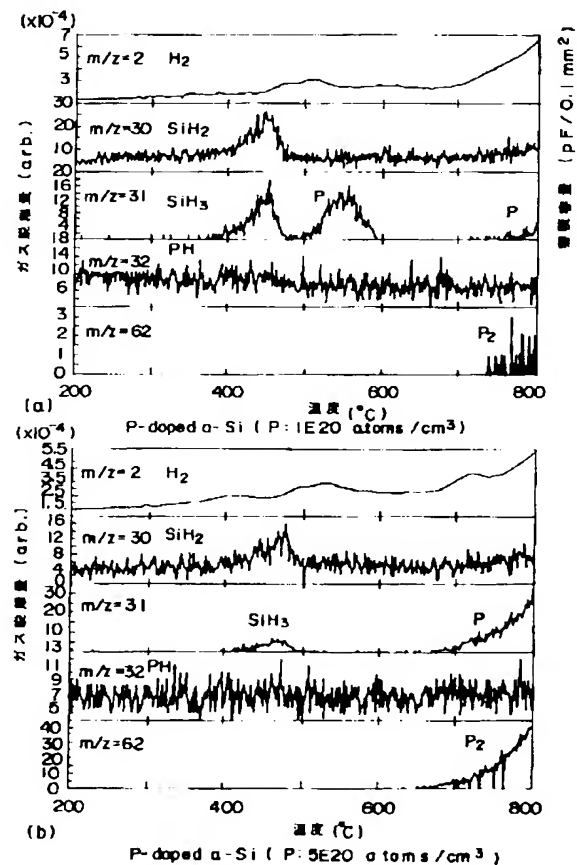
【図23】



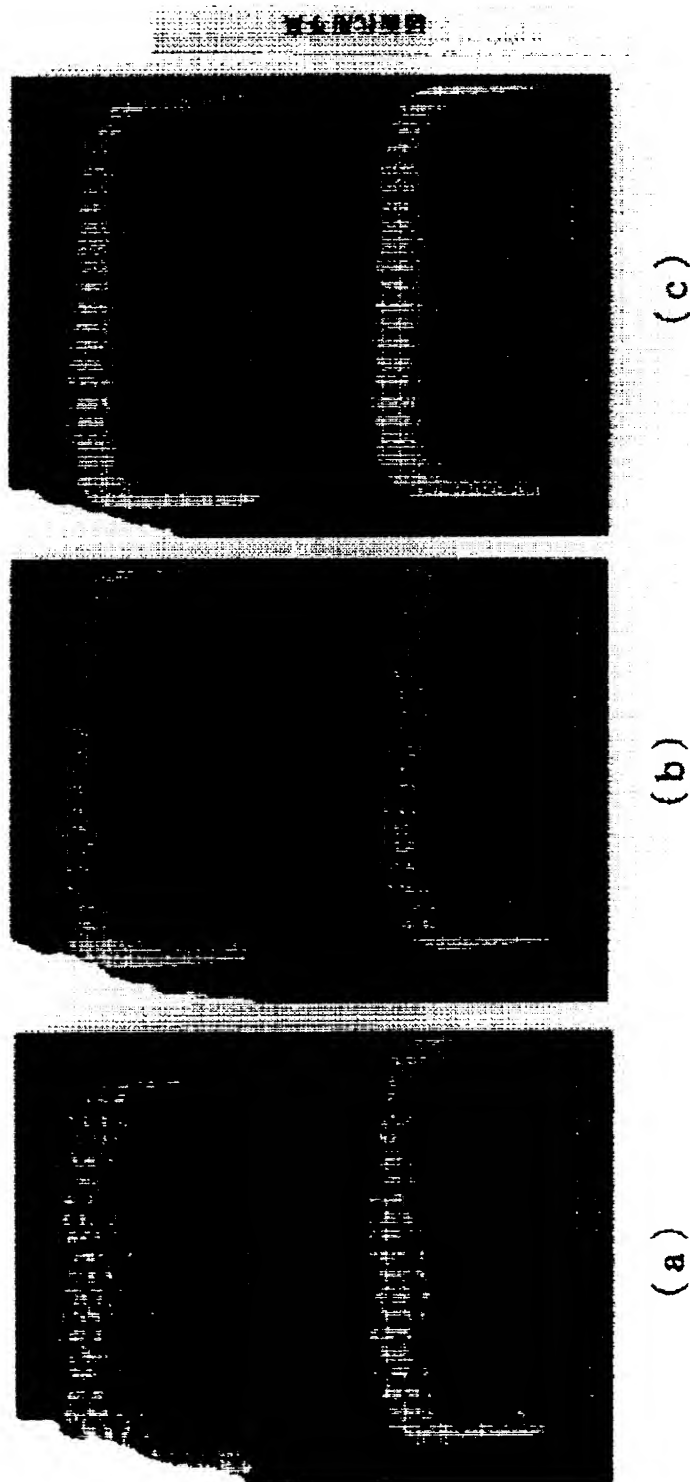
【図25】



【図24】

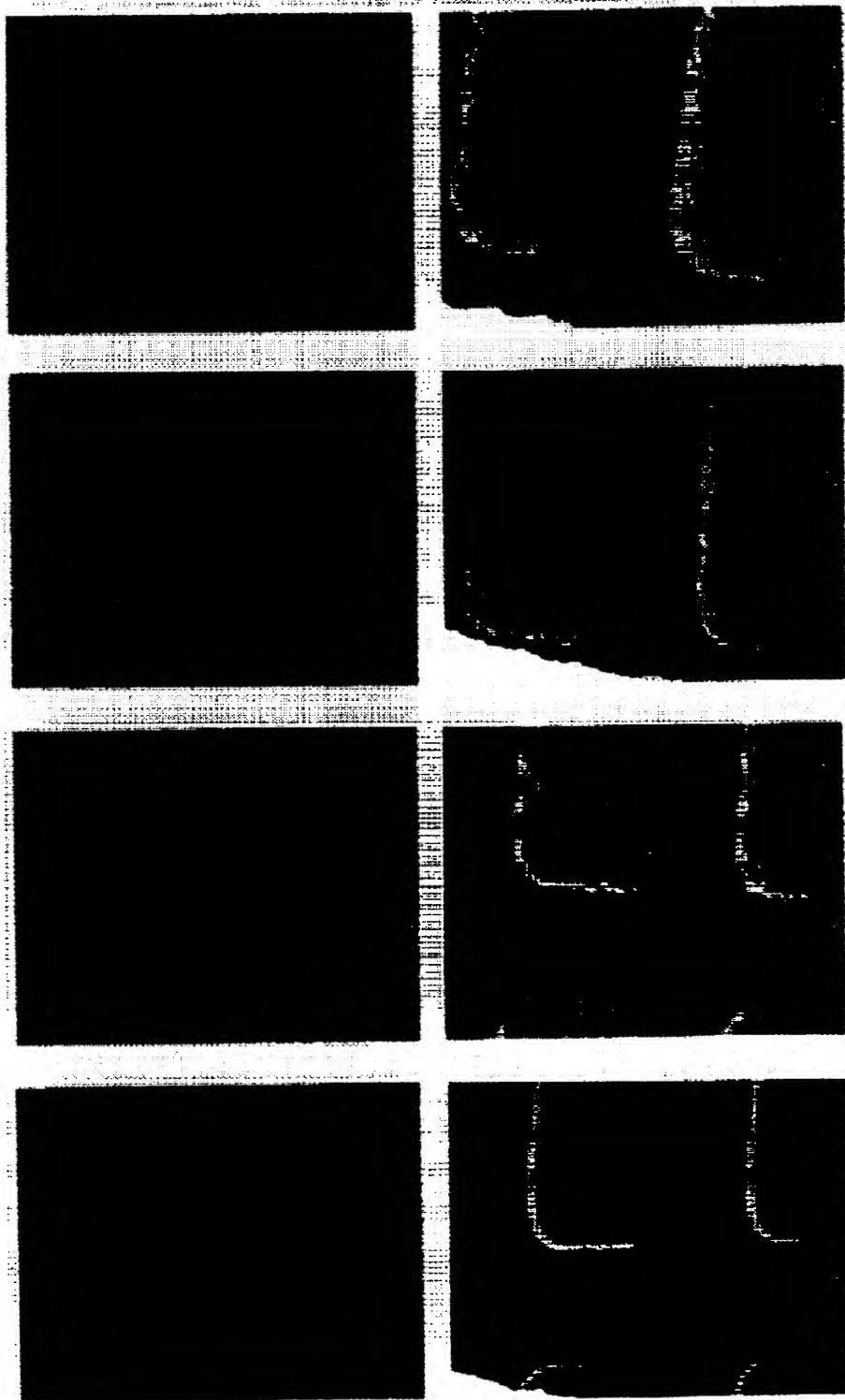


【図28】

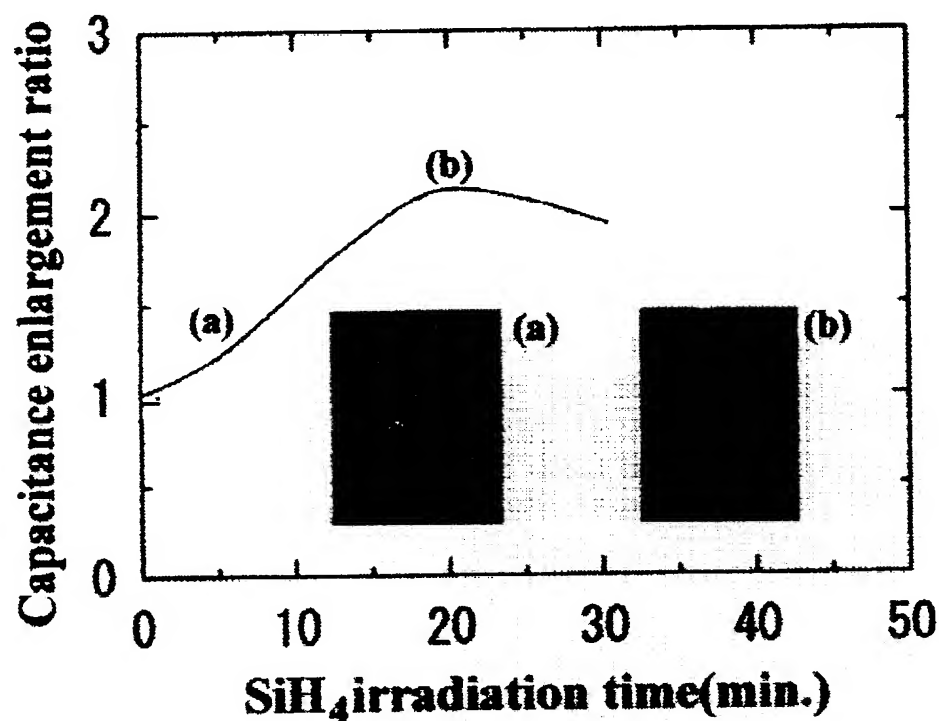


【図30】

図30代用写真



【図31】



$\text{SiH}_4$  flowrate ; 60sccm

Pressure ; 0.6mTorr

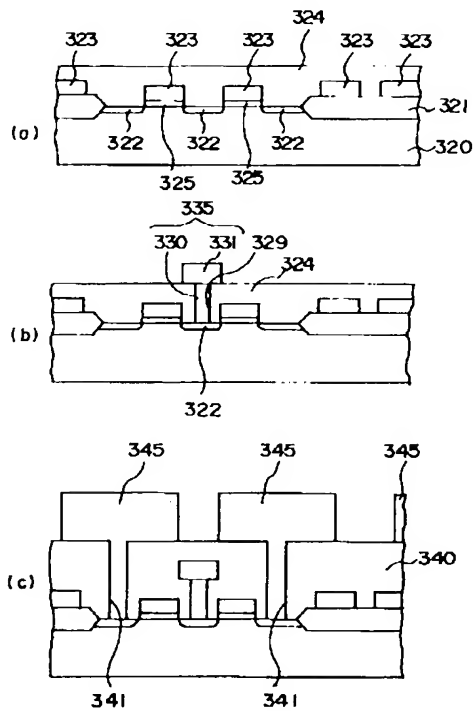
Annealing time ; 40min.

Temperature ; 560°C

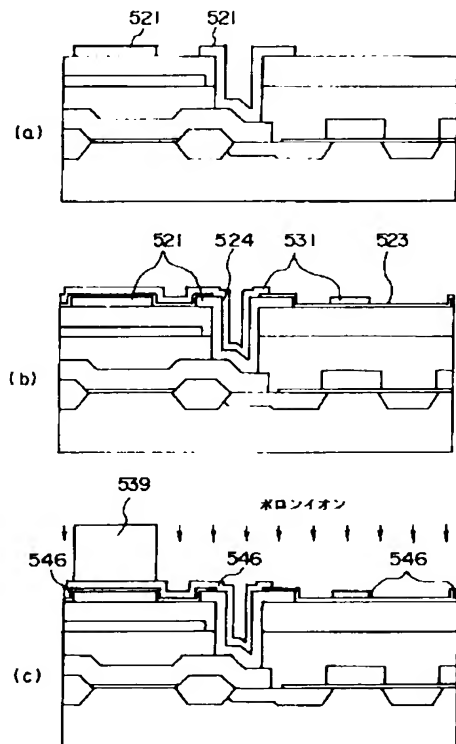
図面代用写真



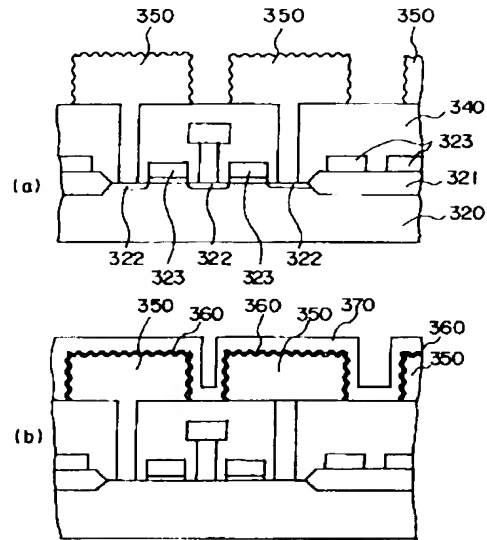
【図32】



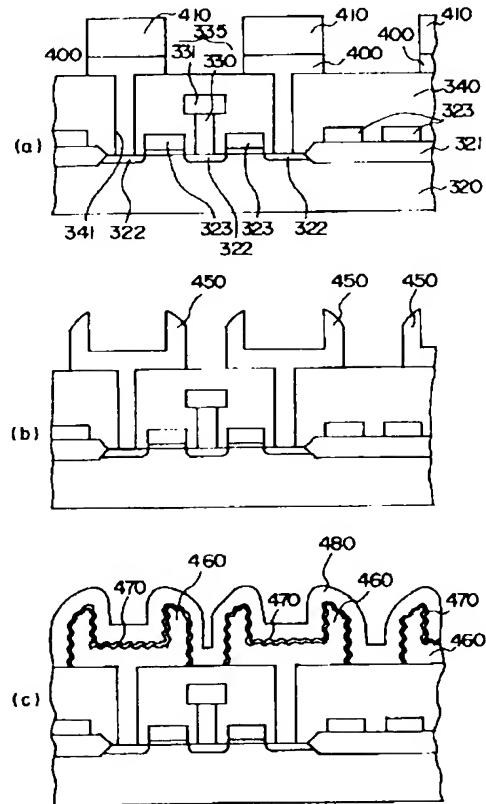
【図36】



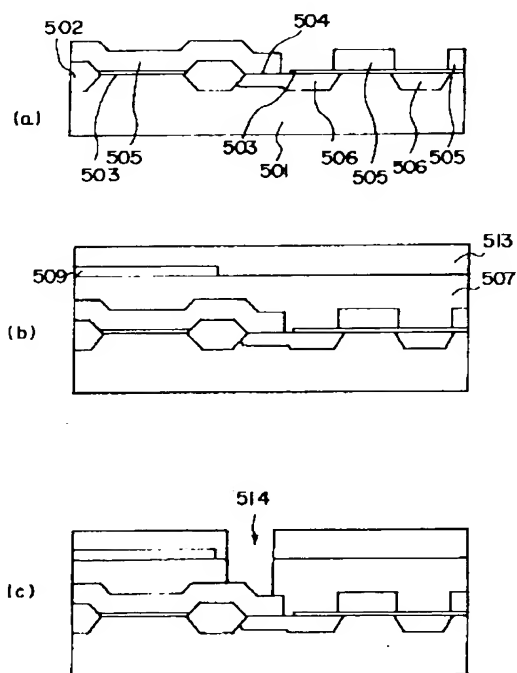
【図33】



【図34】



【図35】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

H01L 27/10  
27/108  
21/8242

識別記号

371

庁内整理番号

9276-4M

F I

H01L 27/10

技術表示箇所

621Z